



Universidade de Aveiro Departamento de Ambiente e Ordenamento

Ano 2014

**Pedro Miguel
Agostinho Silva**

**Contributo e Caracterização de PM da
Ressuspensão Rodoviária**



Universidade de Aveiro Departamento de Ambiente e Ordenamento
Ano 2014

**Pedro Miguel
Agostinho Silva**

Contributo e Caracterização de PM da Ressuspensão Rodoviária

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica da Professora Doutora Teresa Filomena Vieira Nunes, Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro e, coorientação da Doutora Célia dos Anjos Alves, Investigadora Principal do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Este trabalho foi realizado no âmbito do projeto URBE – Fontes emissoras de partículas primárias em atmosfera urbana – PTDC/AAC-AMB/117956/2010 financiado por fundos da FCT – Fundação para a Ciência e Tecnologia; e do projeto AIRUSE – Testing and Development of Air Quality Mitigation Measures in Southern Europe – LIFE+2011 financiado por fundos da Comissão Europeia.

o júri

Presidente

Professor Doutor Manuel Arlindo Matos

Professor Auxiliar, Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Arguente

Professor Doutor Alexandre Filipe Fernandes Caseiro

Doutoramento em Ciências e Engenharia do Ambiente

Orientadora

Professora Doutora Teresa Filomena Vieira Nunes

Professora Associada, Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Gostaria de deixar uma palavra de apreço e profunda gratidão à Professora Teresa Nunes e à Dra. Célia Alves pela orientação, empenho, paciência e amizade que sempre demonstraram na realização desta dissertação.

Ao Danilo Custódio, Márcio Duarte e Sónia Rocha, o meu sincero obrigado pelo companheirismo e ajuda prestada durante a realização da campanha de amostragem e nas atividades laboratoriais.

À minha família pela paciência e fé que sempre evidenciaram durante esta longa jornada.

A todos os meus amigos que, de forma direta ou indireta, contribuíram para o meu sucesso e para a conclusão deste ciclo. Particularmente à Sofia Alves e ao João Bidarra.

palavras-chave

Pó de estrada, ressuspensão, câmara de ressuspensão, PM₁₀, carga superficial, fatores de enriquecimento

resumo

Nos últimos anos, tem-se assistido a um crescimento no interesse do estudo da ressuspensão de pó de estrada, dado o reconhecimento da importância que esta fração representa para os níveis de partículas atmosféricas em ambiente urbano. Dada a prematuridade deste tema e, de forma a compreender e conhecer a sua contribuição e caracterização, realizou-se um estudo sobre a ressuspensão de pó de estrada urbano para as cidades do Porto e Braga. No âmbito do projeto AIRUSE e URBE, realizaram-se amostragens de PM₁₀ no terreno com um dispositivo de amostragem móvel e em ambiente laboratorial com uma câmara de ressuspensão, sendo posteriormente analisado o seu conteúdo carbonoso por um sistema de análise termo-óptico de transmitância e, os elementos por ICP-MS e ICP-AES.

Da campanha *in situ* resultaram cargas de PM₁₀ compreendidas entre 0.190 e 49.5 mg.m⁻² para a cidade do Porto e 0.577 mg.m⁻² para o túnel rodoviário em Braga. As amostras caracterizam-se por serem dominadas pelos elementos Al, Fe, K, e Ca e conterem enriquecimentos de Sb, Fe, Cu, Sn e Zn, fruto da contaminação antropogénica da atividade rodoviária.

No que respeita às amostragens em laboratório, utilizou-se uma câmara de ressuspensão e o dispositivo móvel aplicado na campanha anteriormente descrita para estudar e caracterizar a fração PM₁₀ do pó de estrada urbano proveniente do Túnel Avenida da Liberdade (Braga). Os resultados obtidos para as duas metodologias foram de um modo geral similares, com o carbono total a representar cerca de 6% da massa total de PM₁₀. Esta última é composta maioritariamente por Al, Fe, Ca e K, elementos característicos da crosta terrestre. Quanto ao fatores de enriquecimento calculados, denotou-se a presença de Sb, Zn, Cu e Sn, tendo-se associando ao desgaste dos travões e pneus.

keywords

Road dust, resuspension, resuspension chamber, PM₁₀, surface loading, enrichment factors

abstract

In recent years, road dust studies interest has been growing, due its recognition as a major contributor to the levels of airborne particles in the urban environment. Given the premature knowledge on this issue and in order to access its contribution and characterization, urban road dust sampling trials were taken in the cities of Oporto and Braga. Within the AIRUSE and URBE projects, in site PM10 samplings were taken with a mobile sampling device and in a laboratory environment by means of a resuspension chamber, with its carbonaceous content being analyzed by a thermo-optical analysis system and its elements by ICP-MS and ICP-AES.

The field campaign resulted in PM₁₀ surface loadings of 0.190 to 49.5 mg.m⁻² in Oporto and 0.577 mg.m⁻² for the road tunnel at Braga. Samples were dominated by Al, Fe, K and Ca and enriched with Sb, Fe, Cu, Sn and Zn, due to the anthropogenic contamination from traffic activity.

With regard to the laboratory sampling, a resuspension chamber and the mobile sampling device previously announced were applied to study the PM₁₀ fraction of urban road dust derived from the Avenida da Liberdade tunnel. The obtained results for the two methods were generally similar, with its total carbon content being on average 6% of the total PM₁₀ mass. The latter was mainly composed of Al, Fe, Ca and K, associated with typical upper crust elements. The presence of Sb, Zn, Sn and Cu were found as the most enriched elements, and were attributed to the brake lining and tire wear.

Índice

Índice	i
Índice de Figuras	v
Índice de Tabelas	vii
Lista de abreviaturas	ix
Lista de elementos e compostos químicos	ix
Nomenclatura	xi
CAPÍTULO I	1
1.1. Enquadramento da dissertação	3
1.2. Objetivos	5
CAPÍTULO II	7
2.1. Ressuspensão	9
2.1.1. Fatores condicionantes da ressuspensão.....	10
2.1.2. Pó de estrada.....	16
2.1.2.1. Fontes primárias de pó de estrada urbano	16
2.1.2.2. Impacto do pó de estrada	20
2.1.2.3. Processos de remoção e controlo do pó de estrada.....	21
2.1.3. Simulação da ressuspensão do pó de estrada	23
2.1.3.1. Indução de ressuspensão em laboratório.....	23
2.1.3.2. Indução de ressuspensão <i>in situ</i>	26
CAPÍTULO III	29
3.1. Amostragem <i>in situ</i>	31
3.2. Amostragem em laboratório	33
3.2.1. Câmara de ressuspensão	34

3.2.2. Aspiração direta	36
3.3. Técnicas analíticas.....	37
3.3.1. Preparação da amostra	37
3.3.2. Determinação da humidade.....	37
3.3.3. Determinação das frações granulométricas	38
3.3.4. Sistema de análise termo-óptico de transmitância.....	39
3.3.5. Sistema de análise de carbonatos	41
3.3.6. Espectroscopia de massa por plasma induzido (ICP-MS) e espectroscopia de emissão atômica por plasma induzido (ICP-AES)	41
CAPÍTULO IV	43
4.1. Amostragem <i>in situ</i>	45
4.1.1. Carga de PM ₁₀	45
4.1.2. Perfil Químico	49
4.1.2.1. Fração Carbonosa.....	49
4.1.2.2. Elementos	51
4.1.2.3. Fatores de enriquecimento.....	52
4.1.3. Reconstituição da massa de PM ₁₀	58
4.2. Amostragem em laboratório.....	59
4.2.1. Humidade e Fração Granulométrica	59
4.2.2. Carga de PM ₁₀	61
4.2.3. Perfil Químico	63
4.2.3.1. Fração Carbonosa.....	63
4.2.3.2. Elementos	64
4.2.3.3. Fatores de enriquecimento.....	68
4.2.3. Reconstituição da massa de PM ₁₀	70

CAPÍTULO V	73
5.1. Conclusões.....	75
5.2. Propostas de Trabalho Futuro.....	77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79
ANEXOS	95

Índice de Figuras

Figura 2.1 – Interação da partícula com a superfície. Fonte: Gradoñ (2009).	10
Figura 2.2 - Características das partículas atmosféricas de acordo com o seu tamanho. Fonte: Alves (2005).....	13
Figura 2.3 – Evolução temporal da carga móvel das partículas.....	15
Figura 2.4 – Fontes primárias da matéria particulada em ambiente urbano.	17
Figura 2.5 - Processos de remoção e controlo do pó de estrada.	22
Figura 2.6 - DRI Resuspension Sampling System. Fonte: Chow <i>et al.</i> (1994).....	25
Figura 2.7 - UC Davis <i>dust resuspension test chamber</i> . Fonte: Carvacho <i>et al.</i> (2004). 25	
Figura 2.8 – Unidades de colheita de partículas móveis: 1 – Jancsek-Turóczy <i>et al.</i> (2013); 2 - Amato <i>et al.</i> (2009)	26
Figura 2.9 - Sistemas de colheita móvel.....	27
Figura 3.1 - Unidade de colheita de partículas móvel. Fonte: Amato <i>et al.</i> (2009)	31
Figura 3.2 – Imagens ilustrativas da amostragem <i>in situ</i>	32
Figura 3.3 – Esquema da câmara de ressuspensão desenvolvida por Martuzevicius <i>et al.</i> (2011).....	34
Figura 3.4 – Câmara de ressuspensão desenvolvida no departamento.	35
Figura 3.5 – Ilustração da unidade de colheita de partículas móvel, em laboratório. .	36
Figura 3.6 -Esquematização e exemplificação de <i>coning and quartering</i>	37
Figura 3.7 - Processo e conjunto de peneiros para determinação das frações granulométricas.....	38
Figura 3.8 – - Representação esquemática do sistema termo-ótico.	39
Figura 3.9 - Representação esquemática do interior do forno de quartzo utilizado no sistema termo-ótico.	40
Figura 4.1 – Cargas de PM ₁₀ nas vias amostradas (P – passeio)	46

Figura 4.2 – Campo Mártires da Pátria	46
Figura 4.3 – Cargas de PM ₁₀ em estudos prévios e no presente trabalho (CMP – Campo Mártires da Pátria)	48
Figura 4.4 – Contribuição das frações OC, EC, TC e CC para a massa total de PM ₁₀	50
Figura 4.5 – Contribuição dos principais elementos para a massa total de PM ₁₀ presente nas vias.....	51
Figura 4.6 – Fatores de enriquecimento para os principais elementos presentes nas amostras das vias	55
Figura 4.7 – Contribuição das diferentes frações para a massa de PM ₁₀ no Campo Mártires da Pátria.....	58
Figura 4.8 - Contribuição das diferentes frações para a massa de PM ₁₀ no passeio da Avenida de Fernão Magalhães	59
Figura 4.9 – Composição granulométrica da amostra de solo do Túnel Avenida da Liberdade.....	60
Figura 4.10 – Filtros resultantes da aplicação da câmara de ressuspensão e aspiração direta com 5 e 10 g de amostra.....	61
Figura 4.11 – Percentagem mássica de PM ₁₀ amostrado em relação à massa de amostra disponível para ressuspensão obtidas na câmara de ressuspensão e na aspiração direta	62
Figura 4.12 – Filtros resultantes da análise da fração carbonosa pelo sistema termo-ótico.....	63
Figura 4.13 – Contribuição da 1ª fase de OC, EC, TC e CC para a massa total de PM ₁₀ 64	
Figura 4.14 – Contribuição dos principais elementos para a massa total de PM ₁₀ presente na amostra de solo do Túnel Avenida da Liberdade.....	66
Figura 4.15 – Fatores de enriquecimento para os principais elementos presentes na amostra de solo do Túnel Avenida da Liberdade	69
Figura 4.16 - Contribuição das diferentes frações para a massa de PM ₁₀ do Túnel Avenida da Liberdade pela metodologia de aspiração direta com 10 g de amostra.....	71

Índice de Tabelas

Tabela 4.1 – Dados, condições operatórias e resultados das amostragens <i>in situ</i>	45
Tabela 4.2 – Teores médios e respetivos desvios-padrão das diferentes frações carbonosas no pó de estrada	49
Tabela 4.3 – Humidade da amostra	59
Tabela 4.4 – Composição granulométrica da amostra	60
Tabela 4.5 – Condições operatórias e cargas de PM ₁₀ obtidas na câmara de ressuspensão e aspiração direta	61
Tabela 4.6 – Conteúdo mássico da 1ª fase de OC, EC, TC e CC presentes na amostra de solo do Túnel Avenida da Liberdade	63
Tabela 4.7 – Razões entre os elementos presentes no solo e ar no Túnel Avenida da Liberdade	67
Tabela A.1 – Fração mássica dos elementos presente nas PM ₁₀ para as vias amostradas.....	97
Tabela A.2 - Fração mássica dos elementos presente nas PM ₁₀ para a amostra de Braga.....	98

Lista de abreviaturas

CMB	- CMB – Balanço Químico de Massa
et. al.	- <i>et al.</i> – E outros
e.g.	- e.g. - abreviatura de <i>exempli gratia</i> (por exemplo)
FEn	- FEn – Fator de enriquecimento do elemento n
ICP-AES	- ICP-AES – Espectroscopia de emissão atômica por plasma induzido
ICP-MS	- ICP-MS – Espectroscopia de massa por plasma induzido
LD	- LD – Limite de detecção
PM	- PM – Material particulado
PM ₁₀	- PM ₁₀ – Partículas com diâmetro aerodinâmico equivalente inferior a 10 µm
PMF	- PMF – Factorização Positiva de Matrizes

Lista de elementos e compostos químicos

Elementos

Al	- Alumínio
As	- Arsénio
Ba	- Bário
Be	- Berílio
Bi	- Bismuto
Ca	- Cálcio
Cd	- Cádmio
Ce	- Cércio
Co	- Cobalto
Cr	- Crómio
Cu	- Cobre
Eu	- Európio
Fe	- Ferro
K	- Potássio
La	- Lantânio
Li	- Lítio

Mg - Magnésio
Mn - Manganésio
Mo - Molibdénio
Na - Sódio
Nb - Nióbio
Nd - Neodímio
Pb - Chumbo
Pr - Praseodímio
Rb - Rubídio
S - Enxofre
Sb - Antimónio
Se - Selénio
Si - Silício
Sm - Samário
Sn - Estanho
Sr - Estrôncio
Th - Tório
Ti - Titânio
V - Vanádio
Zn - Zinco
Zr - Zircónio

Grupos

CC - Carbonatos (CO_3^{2-})
EC - Carbono elementar
MO - Matéria Orgânica
OC - Carbono Orgânico
TC -- Carbono Total

Nomenclatura

- $\phi(r)$ - Potencial de *Lennard-Jones*
- ε_p - Permissividade do espaço livre
- F_e - Força eletrostática
- F_c - Força capilar
- F_v - Força atrativa
- H - Constante de *Lifshitz-van de Walls*
- K - Fator de ressuspensão
- p - Pressão parcial de vapor
- p_s - Pressão de saturação do vapor
- r - Raio
- r_K - Raio de *Kelvin*
- R - Constante dos gases perfeitos
- R_R - Taxa de ressuspensão
- T - Temperatura
- V - Volume

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1. Enquadramento da dissertação

Ao longo das últimas décadas tem-se assistido a um crescente interesse na melhoria da qualidade do ar por parte da população geral e das entidades governamentais. Esta tendência resulta em grande parte do aumento de estudos de poluição atmosférica, reveladores da complexidade e conhecimento necessário para compreender os inúmeros fatores envolvidos: emissão de poluentes para a atmosfera por fontes naturais e/ou antropogénicas, fontes, transporte, transformações químicas e físicas e deposição e, efeitos na saúde pública. Dado o elevado número de poluentes existentes, os aerossóis ou partículas têm sido alvo de particular interesse. Os aerossóis são definidos como partículas líquidas e/ou sólidas em suspensão na massa de ar, onde se excluem as nuvens e as gotas de chuva. As fontes naturais e antropogénicas responsáveis pela sua emissão são elevadas e variadas resultando em características físicas e químicas próprias do processo que lhe deu origem. A preocupação que este composto gera, resulta do impacto que este representa para a saúde, clima, ecossistema, visibilidade e na degradação do património edificado. Perante as consequências enunciadas, é de vital importância estabelecer estratégias de controlo e mitigação, especialmente para a proteção da saúde pública e do ambiente em geral.

Entre os principais focos de preocupação na emissão de partículas, o ambiente de tráfego apresenta-se como um dos mais preocupantes. A atividade rodoviária, particularmente em meios urbanos, representa a principal fonte primária e secundária de aerossóis, com emissões resultantes de duas frações principais: exaustão e não-exaustão. A componente de exaustão compreende todas as emissões geradas pelo tubo de escape enquanto, as de não-exaustão, referem-se às emissões geradas pelo desgaste dos pneus, travões, pavimento e, pela ressuspensão. Com o crescente conhecimento do potencial de emissão da fração de não-exaustão, vários estudos têm vindo a ser desenvolvidos, tendo sido apurado que esta fração apresenta um peso comparável e, por vezes superior, às emissões por exaustão.

Entre as fontes presentes na fração de não-exaustão, a ressuspensão de pó de estrada apresenta-se como aquela, cujo estudo se encontra menos compreendido. Com as variadas emissões presentes em ambiente urbano, substâncias danosas como metais tóxicos, metaloides e compostos orgânicos, são depositadas e acumuladas diariamente no pó de estrada urbano. Como consequência da atividade de veículos e/ou do vento, o pó de estrada poderá entrar em ressuspensão, representando um perigo para a saúde pública e um potencial contribuidor para os níveis de partículas atmosféricas. Embora a sua importância seja clara, os fenómenos de ressuspensão não estão incluídos nos inventários

de emissão reportados pelos países membro europeus, sendo essa ausência muitas vezes apontada como uma das razões pela qual os modelos atmosféricos subestimam as concentrações de PM_{10} .

Perante o cenário apresentado e o perigo inerente à ressuspensão do pó de estrada urbano para os níveis de ar atmosférico, realizou-se um estudo sobre a contribuição e caracterização do pó de estrada urbano.

1.2. Objetivos

O principal objetivo desta dissertação prende-se com a avaliação e quantificação do contributo da ressuspensão para os níveis de PM_{10} em ambientes atmosféricos urbanos. Para tal, escolheram-se cinco artérias principais da cidade do Porto (Avenida da Boavista, Avenida de Fernão Magalhães, Campo Mártires da Pátria, Rua do Campo Alegre, Rua da Constituição) e um túnel rodoviário de Braga (Túnel Avenida da Liberdade) como alvos de estudos. Pretende-se também, através da composição química, estimar as frações provenientes das várias fontes que contribuem para a massa global das poeiras ressuspensas após a sua deposição nas vias (solo local, partículas do desgaste de pneus e travões, matéria mineral transportada a longas distancias, etc.).

Com a realização desta dissertação pretende-se responder aos objetivos presentes nos projetos em que esta se encontra inserida, nomeadamente o Projeto URBE e o Projeto AIRUSE.

Projeto URBE

A preocupação gerada pelas partículas atmosféricas devido ao papel que desempenham nas alterações climáticas e os seus efeitos na saúde humana, visibilidade e património edificado tem sido motivo de interesse científico. No entanto, os valores alvos estabelecidos na legislação europeia são frequentemente excedidas em áreas urbanas de vários países europeus, onde as emissões de tráfego contribuem para uma fração importante dos níveis observados. De forma identificar as principais fontes emissoras que contribuem para os níveis dos constituintes detetados nas partículas são usados modelos no recetor. Nos EUA, o modelo mais divulgado é o Balanço Químico de Massas (CMB), enquanto as metodologias na Europa se baseiam em técnicas que não requerem conhecimento *a priori* da composição química das emissões de cada fonte (e.g. Factorização Positiva de Matrizes, PMF). Em comparação com os EUA, o CMB tem tido limitada aplicação na Europa devido à inexistência de perfis de emissão típicos para as principais fontes europeias. Por outro lado, a escassez de bases de dados de monitorização ambiental com múltiplos constituintes nas PM por períodos extensos tem condicionado a aplicação da PMF na Europa em relação aos EUA. A característica inovadora do projeto URBE consiste precisamente numa estratégia coordenada para ultrapassar as limitações atrás identificadas, na tentativa de obter perfis de emissão típicos para as fontes europeias e de bases de dados ambientais de longo termo. Uma vez que, a ressuspensão de pó de estrada se insere nas principais fontes urbanas de partículas, o seu estudo encontra-se contemplado nos seus objetivos.

Projeto AIRUSE

O sul da Europa pode melhorar significativamente no que se refere a estratégias de mitigação. A combinação de diferentes fontes de emissão (intrusão de pó) com uma climatologia complexa (forte radiação, altas taxas de conversão fotoquímica, baixa intensidade de chuva) aumenta significativamente os níveis de partículas nos países do Sul europeu e do Mediterrâneo. O primeiro objetivo do projeto consiste na harmonização dos métodos de *source apportionment* e priorizá-las por forma a desenvolver estratégias de atuação eficientes. O segundo objetivo destina-se a avaliar o impacto das diferentes medidas de mitigação, sobre as fontes de poluição. Assim, pretende-se como objetivo geral, desenvolver, demonstrar e adotar medidas, consideradas apropriadas e rentáveis, para garantir uma melhor qualidade do ar urbano. Dado que a ressuspensão se insere como uma das fontes passíveis de contribuir para os níveis de partículas atmosféricas, integrou-se este fenómeno no seu estudo.

CAPÍTULO II

ESTADO DE ARTE

2.1. Ressuspensão

O termo "ressuspensão" é geralmente definido como o processo resultante da reentrada, na atmosfera, de material previamente depositado. Por outro lado, os termos "suspensão" ou "arrastamento" estão de um modo geral associados a mecanismos cuja origem não se prende com fenómenos atmosféricos. No entanto, a distinção entre ressuspensão e suspensão representa um desafio uma vez que, o subsequente transporte de partículas no ar, está normalmente associado ao solo hospedeiro (Nicholson, 1988). Por esta razão e de forma a gerar consistência com outros trabalhos, o termo ressuspensão é aplicado aqui, de forma a incluir a "suspensão" ou "arrastamento".

O fenómeno de ressuspensão tem recebido nas últimas décadas especial atenção devido à capacidade de disseminação de poluentes e emissões de doses de partículas inaláveis. A importância relativa destes efeitos irá depender do tamanho das partículas ressuspensas, com a fração mais fina responsável pelos perigos de inalação e a fração grosseira pelo potencial de dispersão de contaminantes.

A ressuspensão é usualmente quantificada pela taxa de ressuspensão (R_R) ou o fator de ressuspensão (K), onde:

$$R_R = \frac{\text{Fluxo de Ressuspensão } (\mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1})}{\text{Contaminação da superfície } (\mu\text{g m}^{-2})} \quad \text{Equação 2.1}$$

e

$$K = \frac{\text{Concentração no ar } (\mu\text{g m}^{-3})}{\text{Contaminação da superfície } (\mu\text{g m}^{-2})} \quad \text{Equação 2.2}$$

R_R é geralmente aplicado em estudos de modelação, uma vez que permite considerar o material depositado como uma fonte secundária, e prever a dose inalável e o transporte descendente do material depositado. No entanto, a sua aplicação é dificilmente quantificada experimentalmente. O recurso a K tem sido realizado na quantificação de doses inaláveis e por ser mais facilmente aplicado do que R_R . Apesar disso, o seu uso é restrito pelo facto de não tomar em consideração material proveniente de fluxos ascendentes (onde se incluem as partículas geradas pela ressuspensão). Embora ambas apresentem limitações, nenhuma delas deve ser excluída em cenários de modelação.

2.1.1. Fatores condicionantes da ressuspensão

A contaminação por ressuspensão tem sido usualmente associada às partículas hospedeiras que se encontram depositadas na superfície (Sehmel, 1976; Nicholson, 1988). Consequentemente, a tendência para um contaminante se tornar ressuspense na atmosfera está usualmente relacionado com as características do material residente e não com as espécies depositadas.

Todo o material depositado pode ser levantado ou movido da superfície. No entanto, os efeitos gravitacionais poderão restringir o material suspenso – como é o caso das partículas grosseiras – tornando a regressar ao nível do solo. Na prática, apenas as partículas com diâmetros inferiores a 100 μm poderão permanecer suspensas na atmosfera, enquanto as que se situam na gama $\sim 100\text{-}500\ \mu\text{m}$ se restringem a saltar ao longo da superfície (*saltating*). Partículas de maiores dimensões acabam apenas por rolar ao nível do solo (Nicholson, 1988)

Existem várias forças responsáveis pela adesão das partículas – particularmente as mais pequenas – a uma superfície sólida. As forças envolvidas são as forças de van der Waals, capilares e eletrostáticas de dupla camada (Figura 2.1) (Gradoñ, 2009).

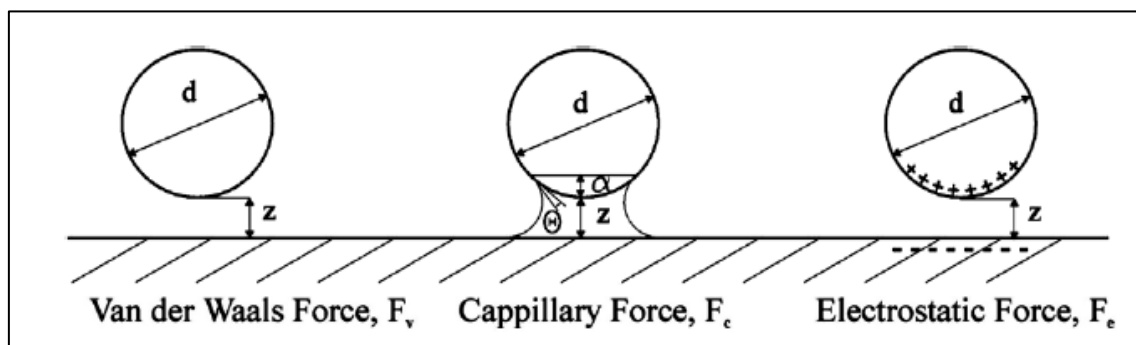


Figura 2.1 – Interação da partícula com a superfície. Fonte: Gradoñ (2009).

As forças de van de Waals fazem-se sentir entre átomos ou moléculas, e podem ser divididas em três grupos:

- Forças dipolo-dipolo: moléculas com dipolos permanentes interagirão por interações dipolo-dipolo.
- Forças dipolo-dipolo induzido: o campo de um dipolo permanente induz um dipolo num átomo ou molécula não-polar.

- Forças de dispersão: graças à flutuação de cargas nos átomos, existe um deslocamento instantâneo do centro de carga positiva contra um centro de carga negativa.

A força atrativa de van der Waals entre átomos é proporcional a $1/r^7$, onde r representa a distância entre átomos.

O potencial empírico usualmente empregue é o potencial Lennard-Jones $\phi(r)$:

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{r^{12}} - \frac{\sigma^6}{r^6} \right] \quad \text{Equação 2.3}$$

onde a constante empírica ε representa a energia característica de interação entre moléculas (a energia máxima de atração entre um par de moléculas) e σ o diâmetro de colisão.

Para partículas entre alguns Angströms e centenas de Angströms, a forças de van der Waals são significativas, particularmente entre corpos macroscópicos. A interação entre diferentes geometrias pode ser calculada pela integração do potencial.

As forças atrativas entre uma esfera e um plano podem ser estimadas por:

$$F_v \simeq H \cdot \frac{d}{16\pi} \cdot z^2 \quad \text{Equação 2.4}$$

Onde H representa a constante Lifshitz-van der Waals, d o diâmetro da partícula e z a distância microscópica entre corpos no ponto de contacto.

As forças capilares são forças menisco devido à condensação de vapor (principalmente água) e a região de contacto entre corpos sólidos. Se a curvatura do raio de micro-contacto se encontrar abaixo de uma curvatura crítica, formar-se-á um menisco. Este raio crítico é definido aproximadamente pelo tamanho do raio de *Kelvin*:

$$r_k = \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad \text{Equação 2.5}$$

Onde r_1 e r_2 são a curvatura do menisco.

O r_k está relacionado com a pressão parcial p_s (pressão de saturação do vapor) por:

$$r_k = \frac{\gamma \cdot V}{RT \log \frac{p}{p_s}} \quad \text{Equação 2.6}$$

Onde γ representa a tensão de superfície de um líquido condensado, R a constante dos gases perfeitos, T a temperatura, V o volume molar e p a pressão parcial de vapor.

A força capilar entre uma esfera de diâmetro d e uma superfície plana, separadas por uma distancia z pode ser aproximado por:

$$F_c = \frac{2\pi d \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{1 + \frac{z}{\alpha}} \quad \text{Equação 2.7}$$

Onde θ representa o angulo de contacto e α o comprimento.

As forças eletrostáticas apresentam uma elevada importância devido à “diferença de potencial de contacto” de magnitude - U_p^2 - produzido quando a partícula toca o substrato, causando uma transferência de carga, e por conseguinte uma “dupla camada de cargas” de sinais opostos. Esta força é dada por

$$F_e = \pi \epsilon_p \cdot \frac{U_p^2}{2z} \quad \text{Equação 2.8}$$

Onde ϵ_p representa a permissividade do espaço livre.

Existem várias forças que poderão quebrar estas forças atrativas, seja pela ação do vento ou mecânica. São exemplos de ações mecânicas o movimento de veículos e pessoas, assim como as atividades de limpeza e construção. No caso da geração por ação do vento, forças de ascensão poderão ocorrer devido à penetração de turbilhões na camada sub-laminar (Corn e Stein, 1965; Wilmarth e Lu, 1972). A forma da partícula é importante para determinar a área na qual as forças de ascensão poderão agir, sendo as mais irregulares, e como consequência as que contêm maior área efetiva, as que apresentam maior potencial de serem ressuspensas. Dessa forma, a capacidade para se libertarem e entrarem em suspensão aumenta com a diminuição da densidade de partículas com a mesma massa (as partículas tornam-se maiores).

Os aerossóis atmosféricos variam entre poucos Angströms (Å) a algumas dezenas de micrómetros (μm), sendo expressos em diâmetro aerodinâmico (DA), correspondente

ao diâmetro de uma esfera de densidade unitária (1 g.cm^{-3}) com uma velocidade de deposição igual à velocidade de deposição das partículas consideradas (Seinfeld e Pandis, 2006).

A sua classificação é definida numa série de intervalos de tamanhos denominados por “modos” (ou “modas”), (Figura 2.2), estando em grande parte relacionado com os mecanismos que lhe deram origem: ultrafinas, Aitken, acumulação e grosseiras (Finlayson-Pitts e Jr, 2000).

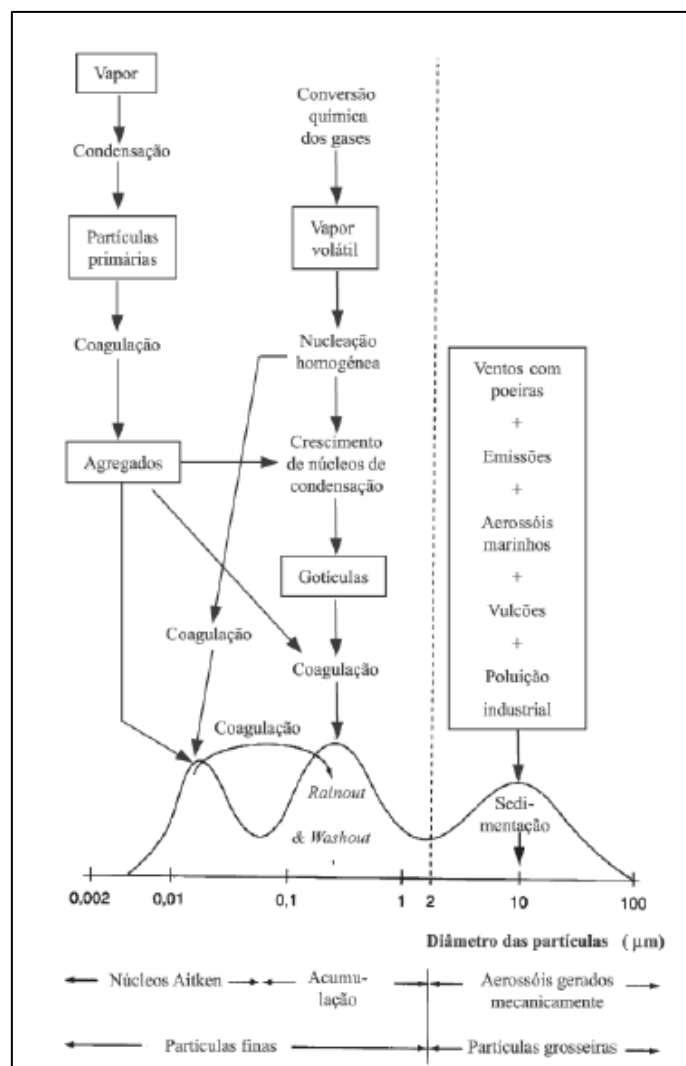


Figura 2.2 - Características das partículas atmosféricas de acordo com o seu tamanho. Fonte: Alves (2005).

1. Ultrafinas

As partículas abrangidas neste modo, também designado por nucleação, possuem diâmetros inferiores a $0,01 \mu\text{m}$. A sua origem deve-se a processos de conversão gás-

partícula e, embora a sua contribuição para a massa total presente na atmosfera seja baixa, os seus números são elevados. Dado o seu tamanho reduzido, a capacidade de serem absorvidas pelo trato respiratório é superior, representando assim um elevado risco para a saúde.

2. Modo Aitken

Trata-se de material particulado compreendido entre 0.01-0.08 μm , com origem em processos de conversão gás-partícula a temperatura ambiente e/ou decorrentes de processos de combustão em que vapores quentes e supersaturados são formados sendo posteriormente condensados. Este modo representa a fração que contribui para o maior número de partículas, apesar do seu baixo peso no que respeita à massa total. O tempo de vida destas partículas é baixo, por vezes na ordem dos minutos, devido à sua rápida coagulação.

3. Modo de acumulação

Caracteriza-se por apresentar partículas com diâmetros compreendidos entre ~ 0.08 e $\sim 1-2$ μm , sendo tipicamente formadas por condensação de vapores com baixa volatilidade e/ou por coagulação de partículas de menor dimensões. No que respeita ao número total de partículas, apresentam uma baixa contribuição (5%); porém, o seu peso referente à massa total é elevado (50%). Uma vez que são demasiado pequenas para se depositarem rapidamente, a sua remoção é realizada pela incorporação nas gotículas das nuvens procedidas de *rainout* ou *washout* durante a precipitação, podendo também ser removidas por deposição seca. O seu longo tempo de vida, combinado com os efeitos na visibilidade, formação de nuvens e saúde, representam uma elevada importância para a química atmosférica.

4. Modo grosseiro

O material particulado referente a este modo apresenta diâmetro superior a 2 μm sendo usualmente originado por processos mecânicos como a moagem, vento ou erosão. Dadas as suas dimensões, a sua remoção é realizada por sedimentação gravimétrica, podendo ocorrer também episódios de *washout*. Apesar dos processos de remoção serem, aparentemente simples, existem mecanismos de transporte de grande escala (e.g. transporte de partículas do Sahara).

Com base nas distribuições por tamanho, forma e volume dos aerossóis, adotou-se por convenção dois grupos distintos – partículas finas e grosseiras. A fração denominada como grosseira diz respeito a partículas com diâmetros superiores a 2.5 μm , enquanto que

a fração fina inclui toda a matéria particulada com diâmetro inferior a $2.5\ \mu\text{m}$ (Finlayson-Pitts e Jr, 2000).

A fração fina do material particulado é essencialmente composta por partículas emitidas antropogenicamente ou formadas por processos secundários e tendem a apresentar características ácidas. Na sua composição estão presentes iões solúveis em água como o sulfato, nitrato e amónio, compostos orgânicos e inorgânicos de carbono e ainda alguns metais pesados, emitidos por processos a altas temperaturas, como chumbo, cádmio, arsénio, vanádio e níquel (Seinfeld e Pandis, 2006).

Por sua vez a fração grosseira é composta por elementos típicos da crosta terrestre (silício, cálcio, magnésio, alumínio e ferro), sal marinho e partículas orgânicas biogénicas (pólen, esporos e fragmentos de plantas) (Seinfeld e Pandis, 2006), apresentando assim características mais básicas.

Outro aspeto determinante na capacidade das partículas depositadas em superfícies entrarem em ressuspensão prende-se com a humidade presente. Geralmente, em ambiente urbano e de tráfego, a capacidade móvel das partículas $<10\ \mu\text{m}$ apresentam uma tendência constante, ou seja, a carga móvel permanece inalterada. As exceções a este comportamento fazem-se sentir quando se presencia eventos chuvosos, onde a capacidade do material móvel desce dramaticamente para valores perto de zero (Amato *et al.*, 2012; Escrig *et al.*, 2011; Omstedt *et al.* 2005). Concluídos estes episódios, a sua capacidade aumenta exponencialmente atingindo novamente um limite representado pelo equilíbrio entre dois processos: mobilidade/acumulação e humidade/ressuspensão (Figura 2.3).

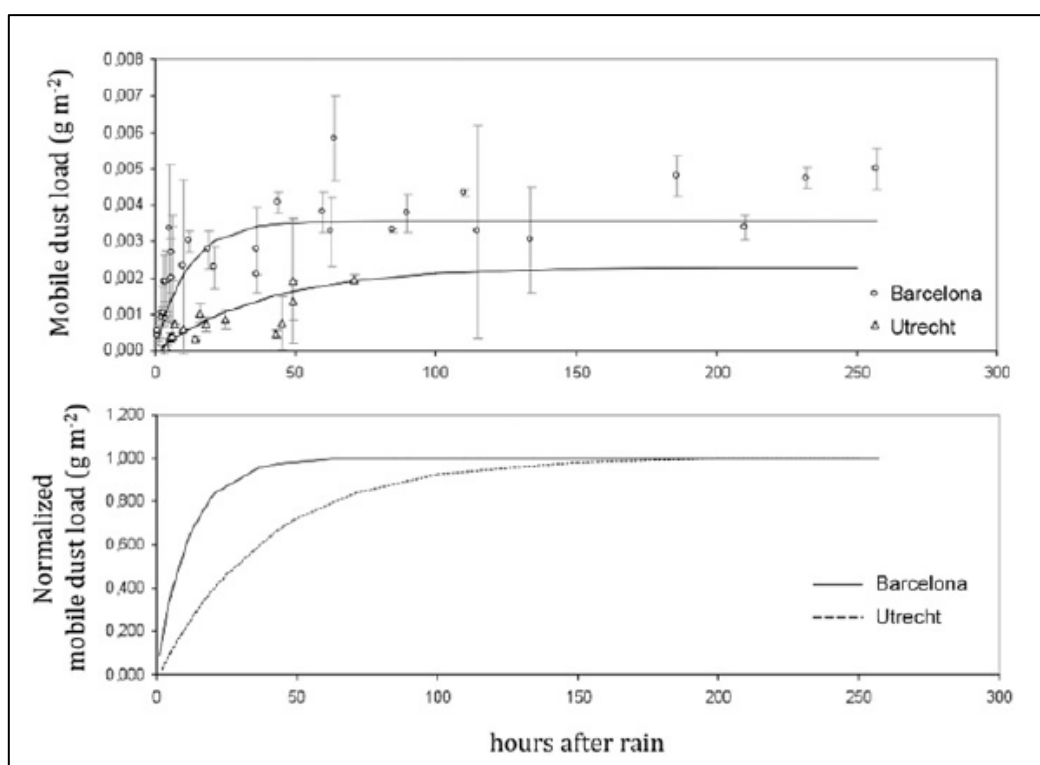


Figura 2.3 – Evolução temporal da carga móvel das partículas.

Perante tal comportamento, afirmou-se que: *“se as emissões de pó de estrada dependem da quantidade de partículas móveis depositadas na superfície rodoviária, as cargas de partículas móveis evoluem ao longo do tempo, sendo repostas (evaporação de água e acumulação) na mesma proporção em que são reduzidas (humidade e remoção)”* (Amato *et al.*, 2012). Assim, adivinha-se um comportamento sazonal, com picos de emissão nos períodos secos de verão e valores ínfimos no inverno (Amato *et al.*, 2014).

2.1.2. Pó de estrada

Na última década, os níveis de concentração de PM₁₀ nas grandes cidades europeias não têm sofrido a redução expectável (EEA, 2013; Thorpe e Harrison, 2008). Uma possível explicação para tal comportamento poderá estar relacionada com a subestimação (ou ausência) de importantes fontes primárias de PM em inventários de emissão (pó de estrada urbano). As fontes de não exaustão (emissões de pó de estrada e de desgaste) estão a tornar-se cada vez mais importantes perante a ausência de medidas de controlo e mitigação (Kousoulidou *et al.* 2008). As emissões de pó de estrada urbano são também apontadas como a principal fonte responsável pela discrepância existente entre as concentrações de PM₁₀ observadas e modeladas nas cidades (Amato *et al.*, 2014).

O impacto mais evidente das emissões de pó de estrada prende-se com a contribuição da massa de PM, devido à sua distribuição grosseira (tipicamente entre 1 e 10 µm), sendo responsável pela excedência dos valores limite da qualidade do ar em ambientes urbanos e de tráfego. Para além disso, existem preocupações sérias quanto aos componentes presentes na sua composição como metais pesados e metalóides (Cu, Sb, Sn, Fe, Zn, Mo), compostos carbonáceos (EC e OC) e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), entre outros (Amato *et al.*, 2009, 2010, 2014, 2014; Bukowiecki *et al.*, 2010; Han *et al.* 2011; Harrison *et al.*, 2012; Hussein *et al.*, 2008; Jancsek-Turóczi *et al.*, 2013; Kauhaniemi *et al.*, 2011; Martuzevicius *et al.*, 2011; Querol *et al.*, 2007).

A identificação das fontes contribuidoras é de vital importância para a compreensão das implicações na saúde uma vez que, fontes com emissões reduzidas podem traduzir-se em efeitos mais danosos. No entanto, separar a contribuição do pó de estrada de outras fontes é muitas vezes problemática em parte pela complexidade do ambiente urbano.

Perante tal cenário são apresentadas de seguida, as principais fontes, impactos e processos de controlo e remoção do pó de estrada urbano.

2.1.2.1. Fontes primárias de pó de estrada urbano

As superfícies rodoviárias comportam-se como depósitos de partículas das mais variadas proveniências. Virtualmente, qualquer fonte natural ou antropogénica pode gerar partículas que, por meio gravítico, se depositarão no solo (Thorpe e Harrison, 2008). Assim, as fontes primárias geradoras de material particulado, em ambiente urbano, encontram-se esquematizadas na Figura 2.4.

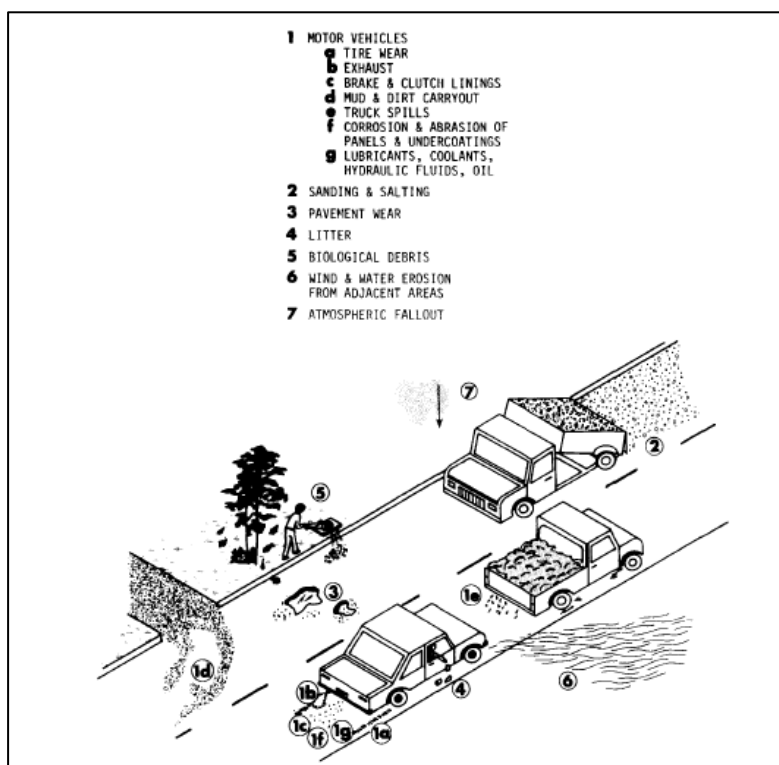


Figura 2.4 – Fontes primárias da matéria particulada em ambiente urbano.

Perante a análise da Figura 2.4, é possível verificar que as fontes são extensas e variadas, tornando o estudo e análise do pó de estrada uma tarefa árdua.

Em ambiente de tráfego urbano, existem duas categorias primárias responsáveis pela contribuição dos níveis de PM: emissões por exaustão e não exaustão.

Exaustão

As emissões por exaustão correspondem à fração responsável pela contribuição de material particulado em ambiente urbano e de tráfego provenientes dos tubos de escape automóveis. Esta componente caracteriza-se essencialmente, pela emissão de aerossóis na fração fina ($<2.5 \mu\text{m}$) sendo uma importante fonte de material carbonáceo (Kam *et al.* 2012; Keuken *et al.*, 2012). As emissões de PM de veículos dependem do tipo de motor, idade, manutenção e, têm presente na sua composição, carbono na forma de OC e EC e pequenas quantidades de metais vestigiais e iões (Brook *et al.*, 2007; Fulper *et al.*, 2010; Robert *et al.* 2007). As emissões de veículos com motorizações diesel e a gasolina

apresentam composições diferentes. Para além dos motores diesel emitirem maior massa de PM e um maior número de partículas ultrafinas quando comparado com os de gasolina (Rose *et al.* 2006), a sua composição caracteriza-se por conter elevadas frações de EC ao passo que os veículos a gasolina apresentam maiores contribuições de OC (Ntziachristos *et al.*, 2007; Chow *et al.*, 1994).

Tanto elementos vestigiais como compostos orgânicos são usados como marcadores de emissões veiculares. No entanto, a remoção de Pb da gasolina, tornou os metais vestigiais inadequados na caracterização das emissões por exaustão (Harrison *et al.* 2003). Os compostos orgânicos emitidos de veículos são uma ferramenta importante na aplicação de modelos de recetor, uma vez que permitem realizar uma clara distinção entre esta fração e as demais. Os marcadores moleculares mais comuns na identificação de emissões veiculares são os hopanos, esteranos e PAHs como o benzo(ghi)perileno que é atribuído a óleos lubrificantes (Cass, 1998; Lough *et al.*, 2007; Schauer e Rogge, 1996).

Entre os marcadores elementares utilizados nas emissões por exaustão incluem-se o Cu, Mn, Fe, Zn, Ba, Sn, Ni, Mo e Sb (Almeida *et al.*, 2006; Amato *et al.*, 2011; Birmili e Allen, 2006; Crawford *et al.*, 2007; Dongarrà *et al.*, 2010; Fabretti *et al.*, 2009; Gietl *et al.*, 2010; Lough e Schauer, 2005). Os metais resultam de variadas componentes como a combustão de combustível e lubrificantes, conversores catalíticos, filtros de partículas e corrosão de motores (Lough e Schauer, 2005; Pulles *et al.*, 2012; Sysalová *et al.*, 2012; Varrica *et al.*, 2013), embora muitos deles provenham de fontes de não-exaustão.

Não-exaustão

A fração PM de não exaustão compreende as emissões que não provêm do tubo de escape dos veículos, onde se incluem partículas geradas por desgaste de componentes automóveis como os pneus e travões, abrasão da superfície rodoviária e ressuspensão de poeiras (Pant e Harrison, 2013)

A fricção gerada entre a superfície rodoviária e os pneus resulta essencialmente na emissão de partículas com diâmetro superior a 2.5 µm para a atmosfera. (Aatmeeyata e Sharma, 2010; Birmili e Allen, 2006; Kupiainen e Tervahattu, 2005; Thorpe e Harrison, 2008). A quantidade, tamanho e composição química das partículas emitidas é influenciada por uma multitude de fatores, como é o caso do tipo de pneu, tipo e estado do pavimento, características do veículo, entre outros. É facilmente compreensível, por exemplo, que a composição dos pneus de um veículo pesado seja diferente de um ligeiro, devido às cargas ao qual estão sujeitos (Thorpe e Harrison, 2008).

Naturalmente, nem todo o material resultante da abrasão dos pneus entra em suspensão. Parte deste é retido diretamente na superfície rodoviária, ao passo que algum do material mais grosseiro em suspensão poderá sedimentar rapidamente no pavimento. A tendência da borracha dos pneus para criar cargas eletrostáticas resulta também na adesão destas partículas aos componentes automóveis.

Embora o desgaste dos pneus seja considerado essencialmente uma fonte de compostos orgânicos, aproximadamente 13% da sua composição é inorgânica. Os componentes vestigiais mais comuns incluem *n*-alcanos, ácidos *n*-alcanoicos, PAHs, benzotiazóis e metais. (Aatmeeyata e Sharma, 2010; Adachi e Tainosho, 2004; Boulter, 2005; Reddy e Quinn, 1997). O Zn tem recebido especial atenção no que respeita ao estudo das partículas emitidas pelo desgaste dos pneus, representando cerca de 1% da sua composição (Adachi e Tainosho, 2004; Councell e Duckenfield, 2004; Hjortenkrans, 2007). A sua adição é feita sob a forma do seu óxido, ZnO, como um ativador do processo de vulcanização podendo estar também presente em filamentos de aço destinados a reforçar a estrutura do pneu. (Kennedy, Gadd e Moncrieff, 2002).

As partículas geradas por fricção nos sistemas de travagem, representam uma fonte importante de partículas. O ato de travagem resulta no desgaste de materiais constituintes como os discos e tambores, estando sujeitos a diferentes taxas de consumo dependendo da sua constituição, regime de condução, velocidade e peso do veículo, entre outros. (Pant e Harrison, 2013; Thorpe e Harrison, 2008).

Usualmente, o estudo das propriedades físicas das partículas emitidas pelos travões é desenvolvido em ambiente controlado (dinamómetros), representando por isso uma incerteza quanto à sua aplicabilidade às condições reais (Blau e Jolly, 2005). Por outro lado, estes testes permitem obter elevadas taxas de colheita resultando numa maior compreensão quanto à sua distribuição dimensional (Mosleh *et al.* 2004; Sanders e Xu, 2003).

Um elevado número de metais são usados em sistemas de travagem, sendo no entanto característico de cada fabricante, podendo até em alguns casos variar em várias ordens de magnitude (Kennedy *et al.* 2002; Schauer e Lough, 2006). No entanto, Fe, Cu, Ba e Sb são os constituintes predominantes e por isso, as espécies mais utilizadas como elementos característicos das emissões dos travões

As partículas originárias do pavimento rodoviário são formadas pelos processos de fricção entre as partículas agregadas no pavimento e os pneus. Tipicamente, são utilizados dois tipos de pavimento em áreas urbanas: asfalto e betão (Kumar *et al.*, 2013). O asfalto é

composto principalmente por agregados minerais (95%), sendo o restante enchimento betuminoso (Thorpe e Harrison, 2008). A composição de pavimentos de asfalto, particularmente o tamanho do grão e o tipo de pedra, têm grande influência na resistência ao desgaste e consequentemente na emissão de partículas. Pavimentos de betão, caracterizam-se por serem formados por agregados grosseiros, interligados por cimento e areia. Apesar das composições serem conhecidas, a obtenção de um traçador adequado ao desgaste do pavimento rodoviário tem sido extremamente difícil (Thorpe e Harrison, 2008).

Em suma, estão presentes na composição do pó de estrada urbano, material produzido por veículos motorizados, seja pelo desgaste e/ou corrosão dos pneus, travões, embraiagem, painéis ou derramamento de lubrificantes, fluidos hidráulicos e óleos ou até mesmo pela exaustão direta pelo tubo de escape. A sua contribuição estende-se também ao transporte de pós e lamas provenientes de outros locais assim como ao derramamento de cargas de veículos pesados. Detritos orgânicos onde se incluem folhas, aparas de relva, resíduos como latas, plásticos, garrafas poderão ser reduzidos, pela ação dos veículos, a dimensões reduzidas acabando por contribuir para a carga de pó existente. O solo adjacente às vias pode tornar-se parte da mesma devido à ação do vento ou da água, especialmente em áreas áridas ou na ausência de passeios, vegetação ou qualquer outro agente inibidor. A aplicação de sal e areia nas vias, por forma a não permitir a formação de gelo, é uma prática recorrente nos países nórdicos. Estas atividades resultam na produção de pó de estrada e sal que ficarão depositados nas áreas adjacentes às vias (Amato *et al.*, 2010; Berger e Denby, 2011; Calvo *et al.*, 2013; Ketzel *et al.*, 2007). Por último, poderá haver uma deposição de pó e partículas poluentes provenientes de zonas industriais ou agrícolas remotas, sujeitas a transportes de longas distâncias.

2.1.2.2. Impacto do pó de estrada

Os efeitos adversos na saúde pública das partículas associadas ao tráfego rodoviário, tem sido documentado extensivamente em estudos epidemiológicos e toxicológicos (Kulkarni e Pierse, 2006; McConnell *et al.*, 2010; Mills e Törnqvist, 2007; Stewart-evans *et al.*, 2007; Thomas *et al.*, 2004). Embora os estudos associados aos efeitos das partículas provenientes de fontes de não-exaustão sejam escassos, começam a surgir sinais que indicam que estas partículas poderão ser tão perigosas como as partículas geradas pela exaustão de veículos motorizados.

Um dos mecanismos biológicos causadores de toxicidade é o stress oxidativo, sendo característico de metais de transição e/ou compostos orgânicos como a quinona (Ayres *et al.*, 2008; Kelly, 2003). As partículas resultantes do desgaste dos travões e pneus

apresentam um potencial oxidativo mais elevado do que qualquer outra fonte relacionada com o tráfego e com efeitos muito localizados (50-100 m da fonte). Isto traduz-se numa maior produção de partículas oxidativas (por $\mu\text{g.m}^{-3}$) em locais urbanos do que em zonas de fundo urbano (Yanosky e Tonne, 2012). Existem também dados que comprovam que as partículas resultantes do desgaste dos pneus induzem a formação de espécies reativas de oxigénio e reações inflamatórias nos tecidos alveolares humanos (Gualtieri *et al* 2008; Gualtieri, Rigamonti *et al.* 2005), assim como no sistema respiratório de ratos (Mantecca *et al.*, 2009, 2010).

Happo (2009) comprovou a existência de respostas inflamatórias significativas nos pulmões de ratos expostos a partículas grosseiras em Helsínquia, devido à presença de Fe e Cu. Foi demonstrado que o potencial inflamatório das PM_{10} resultantes do desgaste do pavimento rodoviário é no mínimo tão elevada como as partículas provenientes da exaustão de veículos movidos a gasóleo (Gustafsson *et al.*, 2008). Os efeitos das partículas dos travões têm sido associados a stress oxidativo e respostas inflamatórias nos pulmões mediante a incubação de células pulmonares e das partículas resultantes. Perez e Medina-Ramón (2009) analisaram o risco de mortalidade respiratório, cardiovascular e cerebrovascular associada a diferentes tamanhos de PM em Barcelona, tendo encontrado um aumento significativo do risco em 5.9% e 9.8% nas componentes cardiovascular e cerebrovascular, respetivamente. Da mesma forma, Meister *et al.* (2011) concluíram que, em Estocolmo, as partículas grosseiras apresentam um efeito significativo na mortalidade diária (1.7% para um aumento de $10 \mu\text{g.m}^{-3}$) e, Stafoggia e Samoli (2013) na região mediterrânea, relatou uma correlação entre os níveis de $\text{PM}_{2.5-10}$ com entradas hospitalares associadas a problemas cardiovasculares e respiratórios.

2.1.2.3. Processos de remoção e controlo do pó de estrada

Os processos de remoção e/ou controlo do pó de estrada urbano podem ser agrupados em duas categorias distintas. A primeira está diretamente relacionada com os processos de controlo e eliminação das fontes de material particulado. Já a segunda, envolve a remoção do pó após ter sido acumulado na superfície rodoviária.

Das fontes discutidas anteriormente, as zonas não pavimentadas, locais de construção/ demolição e, derramamentos de material de veículos pesados, são as que se apresentam como as mais facilmente adaptáveis a medidas de controlo. A quantidade de pó existente poderá ser reduzida pela aplicação de vias pavimentadas, estabilização química, raspadores de pneus, lavadores de rodas e, conveniente acondicionamento e cobertura das cargas.

A redução do uso de areia e sal, número de veículos em circulação, e quantidade de lixo depositado são outras medidas de controlo com potencial para reduzir as cargas de pó.

Assim que o material é depositado na via, a sua remoção pode ocorrer mediante alguns mecanismos (Figura 2.5):

- Ressuspensão
- Erosão por ação do vento
- Deslocamento
- Arrastamento pela ação das chuvas
- Atividades de limpeza de rua

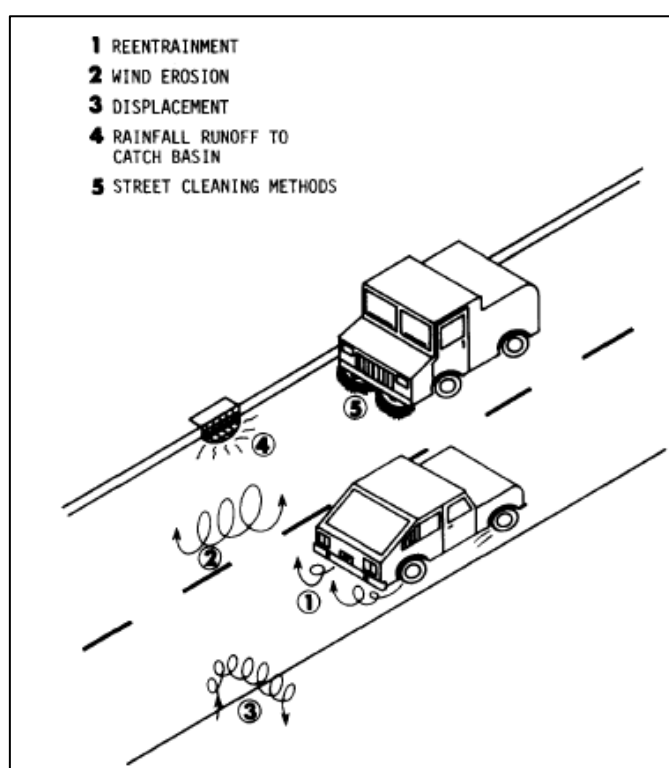


Figura 2.5 - Processos de remoção e controlo do pó de estrada.

Dos métodos de remoção descritos, dois deles resultam de fenómenos naturais. Embora os processos de erosão por ação do vento e episódios de chuva se qualifiquem como tal, a sua natureza esporádica e aleatória, confere-lhes um estatuto de controlo pouco confiável.

O mesmo se poderá aplicar à ressuspensão e deslocamento de material depositado. Os fenómenos acima referidos, tratam-se de processos aleatórios

intimamente dependentes da composição, velocidade e características dos veículos circulantes.

Perante tal cenário, um dos métodos utilizados na mitigação da carga e efeitos de ressuspensão do pó de estrada urbano são as atividades de limpeza de rua, tipicamente caracterizadas por varrimento e lavagem das vias, Estas práticas têm como objetivo reduzir os níveis de pó presentes e/ou reduzir a sua capacidade de entrar em suspensão (Amato *et al.*, 2010; Karanasiou, 2014; Karanasiou *et al.*, 2011).

A aplicação de jatos de alta pressão de água na Suécia, resultaram na redução marginal dos níveis de PM₁₀ (~6%) (Norman e Johansson, 2006). Atividades de limpeza decorridas em Madrid e Barcelona, demonstraram uma diminuição de 2-15% e 7-10%, respetivamente, nos níveis de concentração de PM₁₀ (Amato *et al.*, 2009; Karanasiou *et al.*, 2011) assim como uma elevada redução na mobilidade das partículas respiráveis (>90%).

2.1.3. Simulação da ressuspensão do pó de estrada

As metodologias disponíveis para simular e avaliar a contribuição da ressuspensão do material depositado nas vias urbanas são variadas e extensas em parte devido às inúmeras abordagens possíveis, assim como pela ausência de um método universal.

Embora tal seja verdade, é possível categorizar as diferentes metodologias em dois grupos distintos.

- Indução de ressuspensão em laboratório
- Indução de ressuspensão *in situ*

2.1.3.1. Indução de ressuspensão em laboratório

A promoção, colheita e quantificação de material particulado em ambiente laboratorial controlado, pode-se revelar uma ferramenta importante na determinação do potencial de emissão de diferentes fontes de pó. A sua aplicabilidade estende-se à possibilidade de determinação das características físicas, composição química e efeitos na saúde das partículas geradas em locais e fontes específicas (Gill *et al.*, 2006).

Os estudos realizados sob esta metodologia apresentam-se como os mais facilmente concretizáveis devido à sua natureza simples e económica. O processo começa pelo varrimento e acondicionamento de porções representativas da área em estudo de material previamente depositado. A sua colheita é geralmente realizada com o auxílio de uma vassoura e pá comuns, seguindo os procedimentos descritos em *Appendix c.1 procedures for sampling surface/bulk dust loading*.

A geração de material particulado em laboratório pode ser efetuada de inúmeras formas. No entanto, a maioria dos estudos realizados, no que respeita à ressuspensão de pó, são praticados em sistemas denominados de fluidização (Chow *et al.*, 2004; Han *et al.*, 2007; Ho *et al.*, 2003; Zhao *et al.*, 2006)

Os equipamentos de fluidização (dispersão de um gás ou ventilação) muitas vezes denominados de “câmaras de ressuspensão”, caracterizam-se por induzir a ressuspensão do material pela ação de uma corrente de ar num tubo. Estes equipamentos simulam a ressuspensão direta de material previamente depositado numa superfície sólida, graças às forças de arrastamento e/ou sustentação promovidas pelo caudal percorrido (Gill *et al.*, 2006).

A utilização de equipamentos de leito fluidizado tem sido aplicada na aerolização de materiais geológicos com finalidades variáveis, seja na simulação de nuvens de cinza emitidas por vulcões ou pela separação aerodinâmica de várias frações de solo para posterior análise. Uma das principais aplicações desta metodologia prende-se com estudos de *source apportionment*. São exemplos disso, a aplicação de leitos fluidizados na ressuspensão de solo e pó de estrada urbano por forma a desenvolver perfis de modelos de recetor e de controlo de fontes de pó locais ou na avaliação da mineralogia de diferentes origens de poeiras do Sahara.

Entre os sistemas mais utilizados encontra-se o DRI Resuspension Sampling System (Figura 2.6) (Cao *et al.*, 2008; Chow *et al.*, 1994; Chow *et al.*, 2004; Ho *et al.*, 2003; Zhao *et al.*, 2006). A simulação do material passível de ser ressuspensão é realizada pela introdução de uma amostra previamente seca e peneirada com diâmetro $<38 \mu\text{m}$. Apenas uma pequena quantidade é introduzida (0.1 g) sendo rapidamente ressuspensão por uma série de impulsos durante 5s em períodos de 4 min com um caudal de $45\text{-}50 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$. O volume da câmara é de aproximadamente 400l, podendo ser amostradas PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$, PM_{10} e PM_{1} . O recurso a esta tipologia foi realizado de forma a caracterizar e estudar poeiras fugitivas no México, região fronteira entre EUA e México e, Hong Kong.

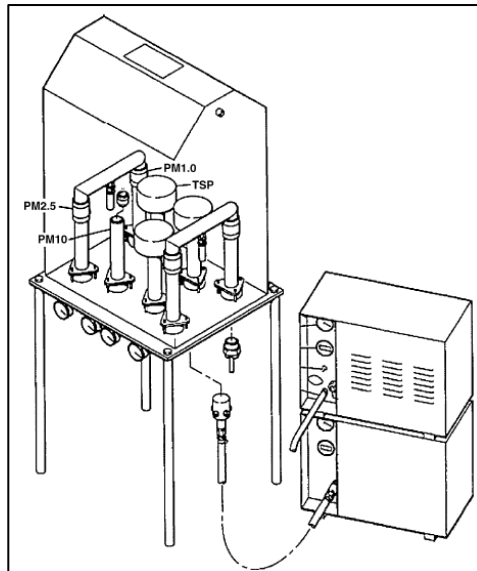


Figura 2.6 - DRI Resuspension Sampling System. Fonte: Chow *et al.* (1994)

Outro sistema concebido para operar com uma amostra pequena (~ 1 g) é a UC Davis *dust resuspension test chamber* (Figura 2.7). Esta unidade compartimentada é constituída por duas câmaras: ressuspensão e colheita de pó. A unidade de colheita consiste numa caixa de madeira com uma janela em Plexiglas com um volume de 92.5l. Uma pequena quantidade (1g) de amostra, previamente peneirada numa fração específica, é convertida numa aerossol fino pela fluidização presente na camara geradora de pó, que consiste num tubo de aço inoxidável com afunilamento cónico em ambas as extremidade e com um volume de 247.2 cm^3 . O pó é impulsionado através do sistema com um caudal de 3.7 l.m^{-1} por 15 s a cada 15 min sendo separado por uma cabeça conectada a um analisador IMPROVE.

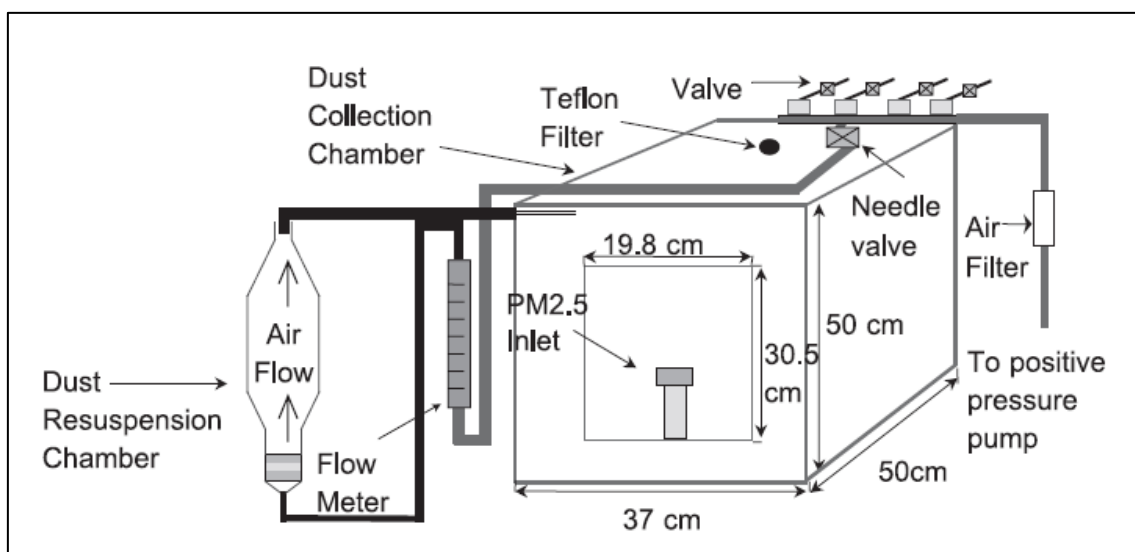


Figura 2.7 - UC Davis *dust resuspension test chamber*. Fonte: Carvacho *et al.* (2004)

2.1.3.2. Indução de ressuspensão *in situ*

O surgimento desta categoria resulta em grande parte pelas limitações e incertezas que se geram pela indução da ressuspensão em laboratório. (Gehrig *et al.*, 2010; Kuhns e Etyemezian, 2001) Embora as técnicas laboratoriais apresentem um contributo inestimável para o conhecimento deste fenómeno, são muitas vezes apontados como irrealis, resultado da simulação de eventos em ambiente controlado. Para além disso, este procedimentos e tratamentos da amostra são afetados pela perda de partículas finas, seja pelas dificuldades da própria colheita e/ou pelas adesões electrostáticas existentes entre a amostra e o material de recolha e os peneiros (Amato *et al.*, 2009, 2011, 2013).

De forma a reduzir tais limitações, desenvolveram-se novas metodologias que ao invés de simular eventos de ressuspensão em laboratório, passaram a aplica-los nas áreas de interesse. Neste seguimento, surgiram dispositivos denominados de unidades de ressuspensão móveis.

As unidades de colheita de partículas móveis apresentam configurações variáveis. Os sistemas podem consistir apenas em câmaras de ressuspensão móveis onde o material é aspirado diretamente do pavimento, com o auxílio de uma bomba, entrando posteriormente em ressuspensão numa caixa e, acabando por ser colhida apenas a fração desejável (Amato *et al.*, 2009, 2011; Jancsek-Turóczi *et al.*, 2013).

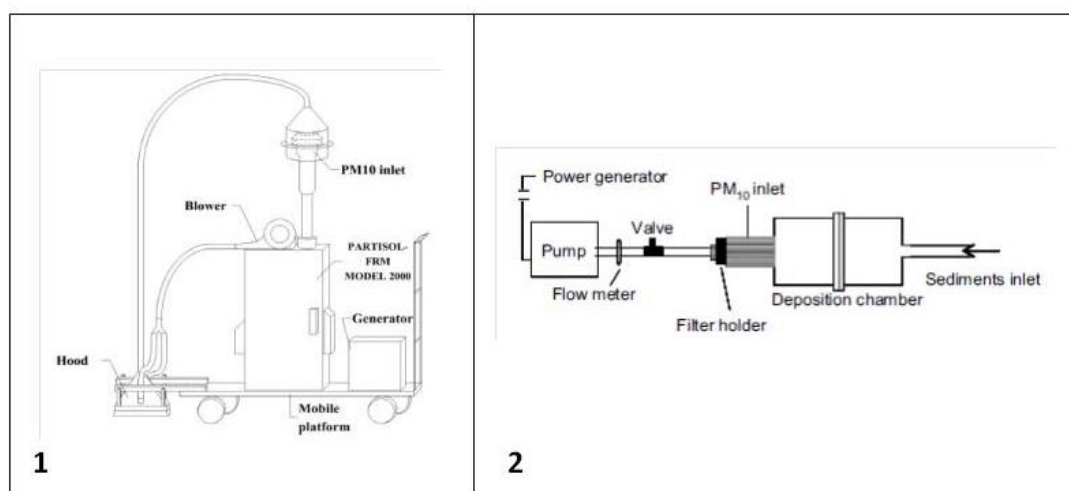


Figura 2.8 – Unidades de colheita de partículas móveis: 1 – Jancsek-Turóczi *et al.* (2013); 2 - Amato *et al.* (2009)

As vantagens oferecidas por estes equipamentos são claras quando comparados com os eventos simulados em laboratório. No entanto, os fenómenos promovidos pelo tráfego não são mensuráveis por estas técnicas. Assim, numa tentativa de replicar os fenómenos envolvidos na ressuspensão por ação do tráfego rodoviário, desenvolveram-se sistemas de colheita móvel que se deslocam com velocidades e pesos tipicamente característicos da frota automóvel. São exemplos desta metodologia os sistemas TRAKER (Etyemezian, 2003; Hussein *et al.*, 2008; Kuhns e Etyemezian, 2001), SNIFFER (Pirjola, *et al.*, 2009) ou o SCAMPER (Mathissen *et al.*, 2012).



Figura 2.9 - Sistemas de colheita móvel.

A premissa desta abordagem assenta na acoplagem de equipamento de colheita de partículas a veículos motorizados enquanto ciclos de condução são realizados. Os sistemas quantificam as emissões de pó de estrada urbano com o auxílio de sondas montadas atrás das rodas dianteiras (TRAKER), traseiras (SNIFFER) ou pela acoplagem de um atrelado (SCAMPER). Adicionalmente, todos estes sistemas encontram-se equipados com coletores de partículas colocados na zona do frontal dos veículos de forma a estimar as contribuições provenientes do fundo.

CAPÍTULO III

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Amostragem *in situ*

Como havia sido abordado anteriormente, novas metodologias surgiram numa tentativa de avaliar a contribuição da ressuspensão de pó de estrada urbano pela amostragem *in situ* do material depositado. Motivado por essa premissa e numa tentativa de obter um método passível de reduzir as perdas de material durante a recolha do mesmo para posterior análise, Amato *et al.* (2009) desenvolveu uma câmara de ressuspensão de campo com capacidade de amostrar material particulado nas vias rodoviárias ativas.

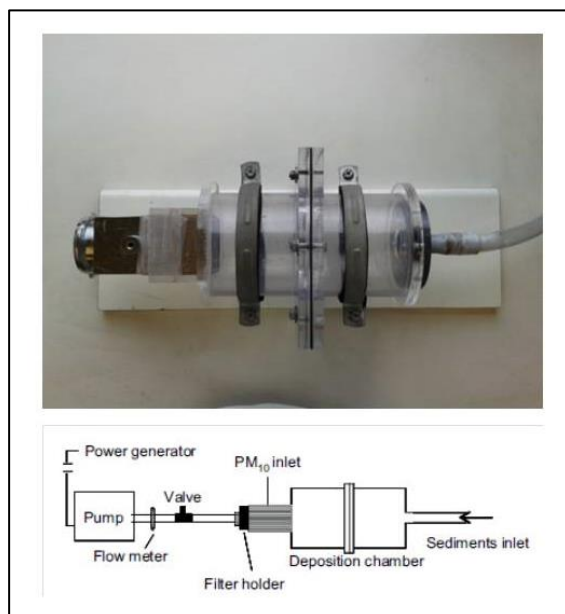


Figura 3.1 - Unidade de colheita de partículas móvel. Fonte: Amato *et al.* (2009)

O sistema utilizado na recolha de partículas presentes nas vias rodoviárias de zonas transitáveis, consiste essencialmente em sete componentes principais: tubo de admissão, câmara de deposição, filtro elutriador, porta filtros, válvula de regulação de caudal, bomba de vácuo e tubo de saída ligado a um rotâmetro (Figura 3.1). O processo de colheita inicia-se com a aspiração do material particulado presente na via, pela sucção aplicada pelo tubo de admissão contra o pavimento. Esta ação resulta na captação de partículas que, após viajarem pela tubagem de entrada, entram em suspensão na câmara de sedimentação. Nesta fase do sistema, apenas as partículas pequenas e/ou suficientemente leves prosseguem para o filtro elutriador, enquanto as mais pesadas e grosseiras acabam por sedimentar no fundo da câmara. Antes da colheita do material suspenso ser realizada no filtro de quartzo, as particuladas são sujeitas à passagem por um filtro de elutriação em

aço inoxidável que retém as partículas maiores, deixando passar apenas as de diâmetro aerodinâmico menores do que $10\ \mu\text{m}$ (fracção PM_{10}).

Neste estudo, as amostragens foram realizadas em cinco vias principais da cidade do Porto (Avenida da Boavista, Avenida de Fernão Magalhães, Campo Mártires da Pátria, Rua da Constituição e Rua do Campo Alegre) e, num túnel rodoviário na cidade de Braga (Túnel da Avenida da Liberdade). Para além das vias enunciadas, realizaram-se também colheitas no passeio adjacente à Avenida de Fernão Magalhães. A seleção destes troços teve por base critérios relacionados com a intensidade de tráfego, tipo de pavimento e condições de segurança.



Figura 3.2 – Imagens ilustrativas da amostragem *in situ*

Uma vez que, o objetivo do trabalho se insere no estudo da ressuspensão rodoviária, as amostragens devem forçosamente ser realizadas em vias ativas. De forma a se obter perfis químicos do material presente solo e realizar o exercício em condições de segurança, recorreu-se aos serviços da Policia de Segurança Publica do Porto e Braga nas tarefas de condicionamento e desvio do trânsito presente.

Segundo o protocolo disponibilizado, os tempos e áreas recomendados de amostragem para a superfície das vias rodoviárias sujeitas a análise, correspondem a 30 min e a $1\ \text{m}^2$, respetivamente. De forma a respeitar a área de amostragem proposta, construiu-se uma esquadria em acrílico com $1\ \text{m}^2$ de área interna e, para efeitos de amostragem, foi também utilizado uma bomba Becker alimentada por um gerador Honda. De forma a reduzir erros casuais e colher amostra suficiente para análises posteriores, realizaram-se três ensaios, com um espaçamento de 2 m entre cada réplica.

Para a presente campanha, foram utilizados filtros de quartzo Pall com 47 mm de diâmetro. Antes da realização da amostragem os filtros de fibra de quartzo foram submetidos a tratamento térmico numa mufla durante seis horas a uma temperatura de 500°C , com o objetivo de minimizar possíveis contaminantes orgânicos. Posteriormente,

foram colocados no interior de um exsicador, com humidade controlada durante pelo menos 24 horas, pesados, armazenados e etiquetados individualmente em *petri-slides*. No caso das amostragens realizadas no exterior, as *petri-slides* com os filtros foram transportados no interior de uma mala térmica. Após amostragem e regresso ao laboratório os filtros foram colocados de novo no interior do exsicador e deixados a estabilizar até pesagem. Concluída a pesagem os filtros foram guardados nas respetivas *petri-slides*, colocados numa caixa e armazenados numa arca congeladora até análise, de modo a evitar perdas por volatilização dos compostos orgânicos, em especial os de menor peso molecular. Os filtros foram pesados numa micro balança Radwag.

3.2. Amostragem em laboratório

Embora as técnicas aplicáveis nos locais em estudo sejam as que mais se aproximam das condições reais, as metodologias proporcionadas por dispositivos em ambiente controlado constituem uma ferramenta importante na avaliação dos fenómenos envolvidos na ressuspensão. Para tal, realizaram-se ensaios com uma câmara de ressuspensão inspirada na conceção do trabalho desenvolvido por Martuzevicius *et al.* (2011) e com o dispositivo de Amato *et al.* (2009) anteriormente descrito para a colheita de partículas menores do que 10 µm.

O material particulado utilizado nesta metodologia, resulta de uma campanha desenvolvida no Túnel da Avenida da Liberdade (Braga) entre os dias 1 e 7 de fevereiro de 2013, integrada no projeto URBE, em estudos de caracterização química e granulométrica de PM_x de emissões rodoviárias (Alves *et al.*, 2015), tendo sido conservado numa arca congeladora até à realização dos ensaios.

Aquando da realização dos ensaios, o material foi retirado do frio e colocado num recipiente devidamente lavado e protegido durante 7 dias, de forma a que os níveis de humidade entrassem em equilíbrio com o ar ambiente. Findado o período de estabilização definido, realizou-se uma homogeneização, determinação da humidade e das frações granulométricas da amostra segundo o *Appendix c.2 procedures for laboratory analysis of surface/bulk dust loading samples*.

3.2.1. Câmara de ressuspensão

A câmara de ressuspensão construída no departamento teve por base o trabalho desenvolvido por Martuzevicius *et al.* (2011), (Figura 3.3), sendo categorizada como uma câmara de fluidização (Gill, Zobeck e Stout, 2006).

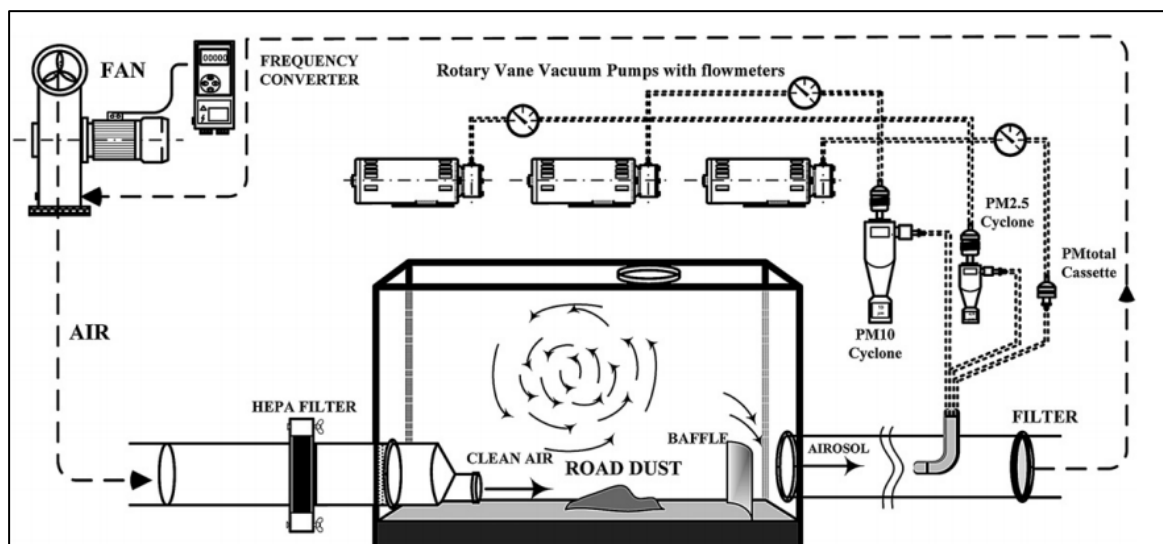


Figura 3.3 – Esquema da câmara de ressuspensão desenvolvida por Martuzevicius *et al.* (2011)

Com base nos dados apresentados no artigo e o contacto direto com os autores para esclarecimento de alguns detalhes técnicos, foi construída uma câmara em acrílico com um volume interno de 0.0064 m^3 , com dimensões correspondentes a $55.3 \times 31.3 \times 40.3 \text{ cm}$. Posteriormente, retiraram-se duas secções circulares com 10 cm de diâmetro nos lados opostos para permitir a passagem do fluxo de ar e, instalou-se um anteparo à saída por forma a gerar turbulência e evitar a saída direta do material em suspensão. A alimentação foi realizada através de um compressor, com o ar a percorrer 140 cm da tubagem de entrada e 150 cm da tubagem de saída.

Embora o sistema descrito no artigo contemple a colheita do material resultante da ressuspensão mediante a utilização de ciclones, tal não se aplicou. Dada a ausência desse equipamento e, de forma a contornar essa limitação, aplicou-se numa primeira instância o amostrador de partículas TECORA com cabeça de entrada *standard* PM_{10} europeia. Trata-se de um equipamento certificado que opera com um caudal de amostragem de $2.3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, permitindo a colheita de PM_{10} . No entanto, após inúmeros testes exploratórios com o objetivo de definir as condições operatórias, concluiu-se que o equipamento não se enquadrava para as características de amostra usada neste âmbito. Problemas com a penetração de partículas com diâmetros superiores ao pretendido nos

filtros devido a problemas de ressalto no prato de impacção foram constantes. Dado o insucesso apresentado por este equipamento, recorreu-se à câmara de Amato *et al.* (2009) descrita anteriormente, para realizar a colheita de PM_{10} (Figura 3.4).



Figura 3.4 – Câmara de ressuspensão desenvolvida no departamento.

O processo de ressuspensão inicia-se com a introdução de uma amostra, com uma massa de 100 g previamente peneirada com mesh 20, no interior da câmara. Assim que o sistema esteja devidamente selado, são acionados o compressor e o equipamento de colheita simultaneamente, fazendo-se passar um fluxo de ar com uma velocidade de 8 m.s^{-1} durante 30 min. Para a colheita de material particulado foram utilizados filtros de quartzo Pall com um diâmetro de 47 mm e, com preparação, transporte e acondicionamento como os descritos anteriormente.

3.2.2. Aspiração direta

Outra metodologia aplicada resulta da utilização do sistema de Amato *et al.* (2009) em ambiente laboratorial. O procedimento consistiu na aspiração direta de amostra, previamente peneirada e pesada, proveniente do Túnel da Avenida da Liberdade (Braga).



Figura 3.5 – Ilustração da unidade de colheita de partículas móvel, em laboratório.

Para isso, foram pesados cinco conjuntos de amostra com 5, 10 e 20 g. De seguida, as amostras foram espalhadas num tabuleiro de vidro previamente lavado e seco. Finalmente, realizou-se a aspiração durante 1 min, sendo o material $<10\ \mu\text{m}$ colhido num filtro de quartzo Pall com 47 mm de diâmetro. Os processos no manuseamento, tratamento e acondicionamento da matriz filtrante, correspondem aos descritos nos pontos prévios.

3.3. Técnicas analíticas

3.3.1. Preparação da amostra

Por forma a obter uma amostra representativa do local em estudo, é por vezes necessária a realização de uma homogeneização da mesma. Para tal promoveu-se a mistura do material colhido, numa base lavada e limpa, seguindo o processo denominado de *coning and quartering*.

O procedimento realizado encontra-se esquematizado na **Error! Reference source not found.** e descrito de seguida:

1. Misturar o material e com o auxílio de um utensílio, formar um cone único
2. Achatar o cone pela pressão exercida no topo
3. Dividir a amostra em 4 partes iguais por corte e raspagem
4. Descartar os quartos opostos
5. Misturar os quartos restantes e repetir o processo acima descrito até se obter uma amostra compreendida entre 0.4 e 1.8 kg

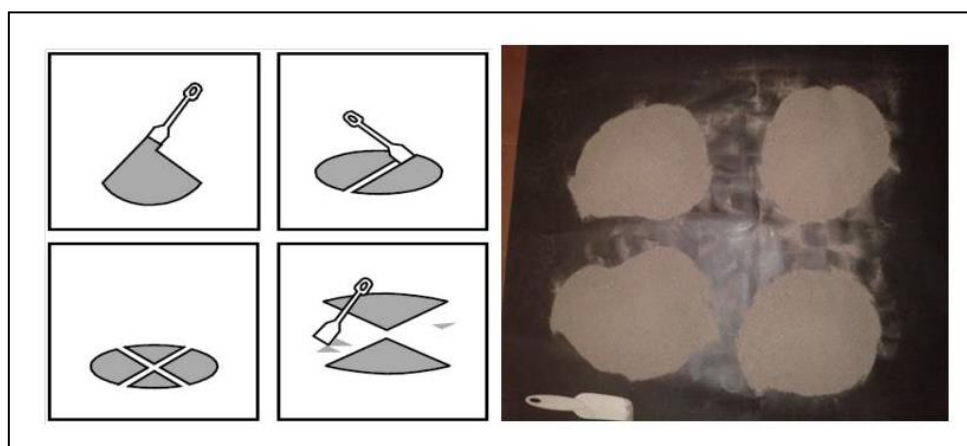


Figura 3.6 -Esquematização e exemplificação de *coning and quartering*.

3.3.2. Determinação da humidade

Antes de se determinar a frações granulométricas da amostra em estudo determinou-se a humidade presente, segundo o procedimento descrito em seguida:

1. Pesar os recipientes vazios que serão colocados na estufa
2. Pesar o peso combinado da amostra e o recipiente
3. Colocar o recipiente com a amostra na estufa e deixar secar durante a noite a uma temperatura de 110°C

4. Retirar o recipiente com a amostra da estufa e colocar a arrefecer selado no exsiccador devidamente fechado
5. Pesar o recipiente com a amostra

3.3.3. Determinação das frações granulométricas

O processo de determinação das frações granulométricas encontra-se descrito de seguida:

1. Selecionar os peneiros com mesh 4, 20, 40, 100, 140, 200 e 3/8 in.
2. Limpar os peneiros com ar comprimido e/ou com uma escova de forma a remover qualquer material alojado
3. Pesar os peneiros vazios
4. Pesar 300 g de amostra
5. Colocar os peneiros por ordem decrescente (malha mais larga para a mais fina) e montar num agitador mecânico
6. Colocar a amostra no topo da pilha de peneiros e tapar imediatamente para não se perder material fino
7. Peneirar durante 10, 15 e 20 min
8. Remover a pilha e pesar cada peneiro com a amostra presente
9. Retirar a amostra de cada peneiro e reservá-la separadamente



Figura 3.7 - Processo e conjunto de peneiros para determinação das frações granulométricas.

3.3.4. Sistema de análise termo-ótico de transmitância

Por forma a obter as quantidades de EC e OC presentes nas amostras, foi utilizado um método desenvolvido no departamento denominado de termo-ótico (Pio, Castro e Ramos, 1994). O princípio de funcionamento assenta na volatilização/oxidação de todo o material carbonoso a CO_2 , acompanhado por um programa de temperaturas definido e, pela transmitância de luz através do filtro a analisar.

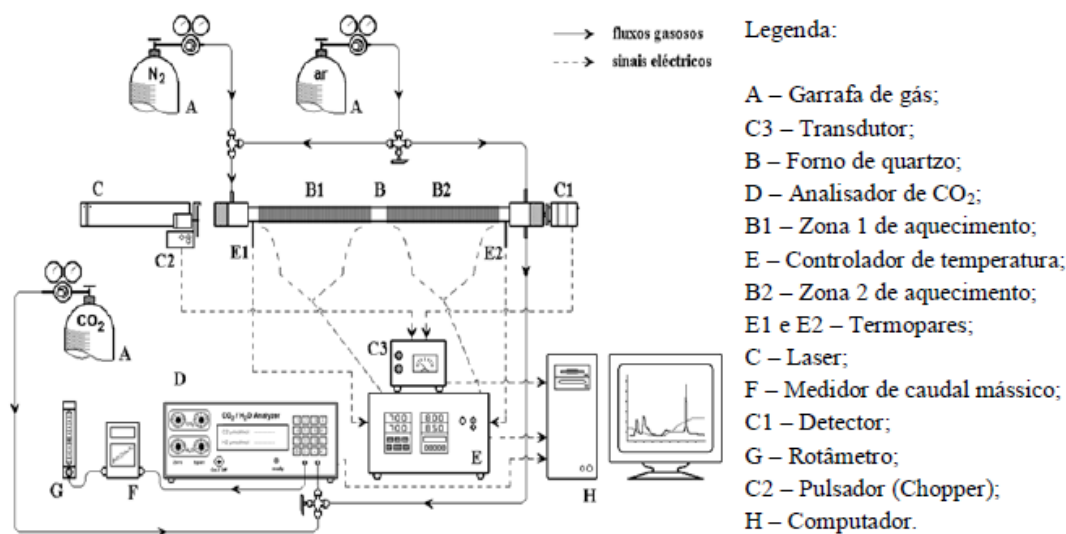


Figura 3.8 – Representação esquemática do sistema termo-ótico.

Experimentalmente, o processo inicia-se com uma calibração do analisador de CO_2 . Primeiramente, o sistema é percorrido por um gás de arraste (azoto e Ar K), privado de CO_2 , seguido do acerto do span (ganho), pelo recurso a garrafas de concentração de CO_2 conhecidas (45, 81, 349.4 e 809 ppm). A aplicação desta metodologia tem como objetivo verificar a linearidade da resposta do analisador por forma a obter a reta de calibração necessária no processamento dos sinais de saída do equipamento.

De seguida são colocadas duas frações circulares com 9 mm de diâmetro do filtro a analisar num porta amostras cilíndrico de quartzo. Uma das frações cortadas é colocada na vertical enquanto a remanescente é posicionada na horizontal por forma a não interferir no sinal do laser. A célula é então colocada no interior da zona 1 de aquecimento do forno.

Antes de se proceder à análise da amostra é necessário realizar uma purga ao sistema. Este procedimento é realizado pela introdução de uma corrente do gás de arraste, azoto livre de CO_2 , de forma a garantir a ausência de qualquer CO_2 que possa ter penetrado no sistema no momento em que a célula contendo a amostra foi introduzida.

Assim, inicia-se a primeira fase da análise onde ocorre o aquecimento da amostra em atmosfera não oxidante (azoto) e a volatilização sucessiva e diferenciada de compostos orgânicos carbonosos (OC), sendo oxidados a CO_2 , assim que passam pelo forno B2 na presença de uma atmosfera oxidante (atmosfera de azoto e Ar K, com 4% de O_2) e do catalisador de óxido cúprico (CuO). Durante o processo de volatilização, ocorrem processos de pirolise de parte do carbono orgânico presente na amostra, resultando no enegrecimento do filtro e consequente decaimento no sinal de laser.

Na segunda fase de aquecimento, através do acionamento da electroválvula, a corrente de Ar K é dirigida para o primeiro forno gerando uma atmosfera oxidante na zona 1 de aquecimento. Como consequência da atmosfera oxidante e aliada ao aumento de temperatura, é promovida a oxidação e volatilização do carbono elementar inicial, bem como do carbono pirolítico (PC), que se formou na primeira fase de aquecimento, na forma de CO_2 . Tipicamente, no final da análise, os valores de transmitância do filtro verificado nesta fase, assemelham-se aos de um filtro de quartzo limpo.

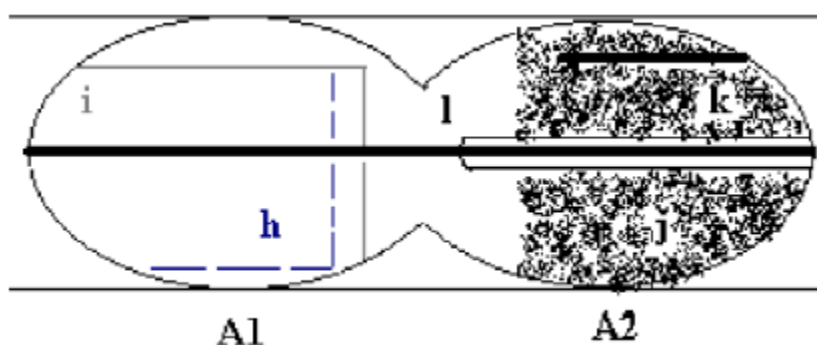


Figura 3.9 - Representação esquemática do interior do forno de quartzo utilizado no sistema termo-ótico.

À medida que todo este processo se desenrola, a intensidade de luz emitida por um laser através do filtro é registada. A monitorização do sinal de laser permite posteriormente separar o carbono negro formado por pirolise do carbono orgânico durante o processo de aquecimento do carbono negro inicialmente presente na amostra. O ponto pelo qual se determina a separação das frações PC e EC ocorre para o momento em que o sinal do laser recupera o seu valor inicial.

A segunda zona de aquecimento, que se encontra a uma temperatura constante de 650°C , é atravessada longitudinalmente por uma vareta de quartzo preenchida com óxido cúprico. Esta zona é varrida durante todo o processo de análise por uma atmosfera com 4% de oxigénio, de forma a garantir a total conversão a CO_2 de todos os compostos de carbono libertados na primeira e segunda fase do programa de aquecimento.

3.3.5. Sistema de análise de carbonatos

De forma a determinar a concentração de carbonatos presente nas amostras de PM₁₀, utilizou-se um sistema desenvolvido no Departamento de Ambiente e Ordenamento constituído por um medidor de caudal mássico, uma célula de reação, um analisador de CO₂ e um terminal de aquisição de dados.

O princípio deste método baseia-se no deslocamento do equilíbrio gás/liquido, correspondente a CO₂/Água, por ação de uma reação química em meio ácido, de forma a que todo o carbonato seja libertado sob a forma de CO₂.

Antes de se proceder à análise, são colocados num borbulhador limpo, cerca de 15 ml de ácido fosfórico (H₃PO₄) que será a solução responsável por promover a reação química. De seguida, são introduzidas duas porções de filtro com 9 mm de diâmetro, previamente cortadas com um *puncher*, e suspensos no interior do frasco de reação por um “porta-filtros” e selado o sistema. É então realizada uma purga ao sistema com auxílio do gás de arraste (azoto) e, assim que não seja detetado CO₂ no analisador, deixa-se cair o filtro na solução ácida e dá-se início à aquisição de dados do sistema. Durante o tempo de reação (cerca de 2 minutos) o sistema encontra-se estanque, graças a duas válvulas que são acionadas assim que a porção de filtro entra em contacto com a solução ácida. Findado esse período, é reposta a corrente de azoto pela borbulhador e, todo o CO₂ resultante da reação é libertado e transportado até ao analisador NDIR de CO₂.

3.3.6. Espectroscopia de massa por plasma induzido (ICP-MS) e espectroscopia de emissão atómica por plasma induzido (ICP-AES)

A análise dos elementos maioritários e vestigiais presentes nas amostras foram conduzidas pelos parceiros espanhóis mediante técnicas de espectroscopia de massa por plasma induzido (ICP-MS) e espectroscopia de emissão atómica por plasma induzido (ICP-AES), respetivamente. Assim, metade de cada filtro amostrado foi cortada e sujeito a uma digestão em meio ácido com 2.5 ml de HNO₃ e 5 ml de HF, num recipiente de teflon a 90°C durante 8 horas. Após arrefecimento, 2.5 ml de HClO₄ são adicionados à solução sendo completamente evaporada numa placa de aquecimento a 230°C. O remanescente residual é dissolvido em 2.5 ml de HNO₃ e água bidestilada, obtendo-se uma solução de HNO₃ a 5%. As soluções resultantes da digestão ácida foram depois analisadas por ICP-AES (IRIS Advantage TJA Solutions, THERMO) e ICP-MS (X Series II, THERMO).

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Amostragem *in situ*

4.1.1. Carga de PM₁₀

A carga de pó de estrada calculada em cada local amostrado, correspondente à massa de PM₁₀ colhida por unidade de área, foi obtida pelo cálculo da média da massa de material coletado nos três metros quadrados amostrados. Os dados e resultados da massa de PM₁₀ encontram-se ilustrados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Dados, condições operatórias e resultados das amostragens *in situ*

Local	Dia	Hora	Tipo	Amostragem		PM ₁₀ [mg.m ⁻²]	
				Área [m ²]	Duração [min]	Min	Máx
Avenida da Boavista	10-Maio	10:20	Eixo	1	30	0.36	0.73
Avenida de Fernão Magalhães	09-Maio	10:30	Eixo	1	30	0.16	0.24
Campo Mártires da Pátria	16-Maio	14:45	Eixo	0.5-0.75	15-22.5	27.77	82.82
Rua da Constituição	09-Maio	15:15	Eixo	1	30	0.14	0.30
Rua do Campo Alegre	16-Maio	10:30	Eixo	2	60	0.19	0.19
Túnel Avenida da Liberdade	16-Maio	19:00	Eixo	0.75-1	8.5-15	0.55	0.63
Avenida de Fernão Magalhães	01-Julho	17:40	Passeio	1	30	1.08	1.36

Com base nos dados apresentados, é possível constatar que as condições operatórias para os diferentes locais amostrados são, em alguns casos, diferentes. Estas desigualdades evidenciadas deveram-se em grande parte à especificidade do local, assim como a dificuldades logísticas. As razões para tais alterações são descritas de seguida:

- Campo Mártires da Pátria – A área e duração do período de amostragem foram encurtados graças à abundância de material particulado presente na via.
- Rua do Campo Alegre – A área e duração do período de amostragem foram duplicados devido à escassez de material presente no filtro para as condições inicialmente definidas.
- Túnel Avenida da Liberdade – A área e duração do período de amostragem foram encurtados em relação às normais condições operatórias definidas no Cap. 2 devido a condições de segurança e disponibilidade das autoridades que acompanharam a ação.

No que respeita à carga de PM₁₀ presente nas vias, verifica-se que, com exceção do Campo Mártires da Pátria, as massas de PM₁₀ variam na gama de 0.19-0.58 mg.m⁻² (Figura 4.1).

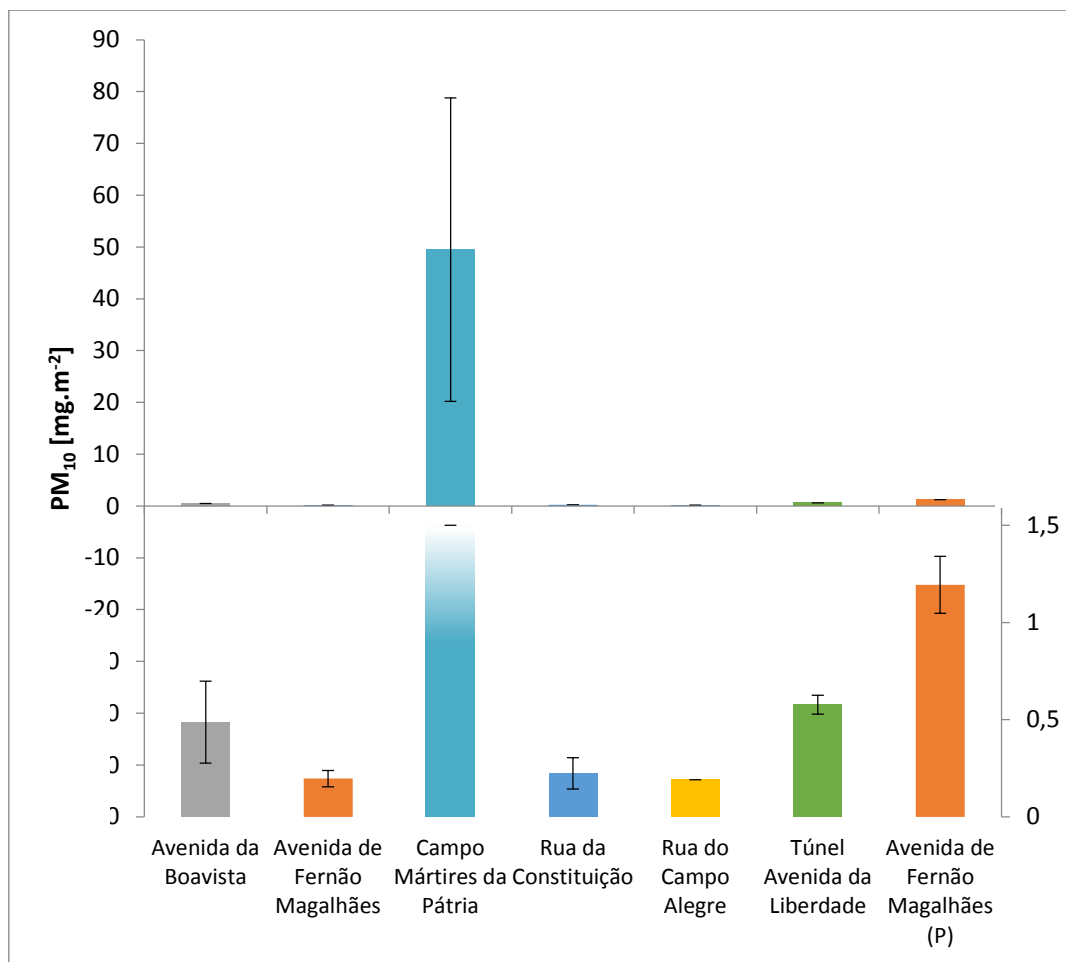


Figura 4.1 – Cargas de PM₁₀ nas vias amostradas (P – passeio)

A explicação para uma diferença tão acentuada (~150 vezes) entre o Campo Mártires da Pátria e as restantes vias, reside na tipologia do pavimento. Enquanto as vias amostradas com cargas situadas na gama acima referida são asfaltadas, o Campo Mártires da Pátria é constituído por blocos de granito justapostos fixados pela aplicação de areia (Figura 4.2). Por um lado, esta configuração que já por si inclui material particulado desagregado, propicia a intrusão e acumulação de um elevado número de partículas nas cavidades existentes e, por outro, dificulta a sua remoção pelos meios de limpeza disponíveis.



Figura 4.2 – Campo Mártires da Pátria

O local amostrado com a segunda maior contribuição de PM_{10} corresponde ao passeio da Avenida de Fernão Magalhães com uma carga de $1.19 \pm 0.15 \text{ mg.m}^{-2}$. Embora a amostragem não tenha sido realizada para o período correspondente ao da via da mesma, a diferença observada permite-nos prever que esse facto não será determinante. Como já foi referido, um dos fatores responsáveis pelo pó acumulado nas vias corresponde ao volume de tráfego. A atividade rodoviária poderá dar azo a fenómenos de ressuspensão, pela turbulência gerada entre os pneus e o pavimento, e consequentemente aliviar a carga presente na superfície do solo. Este material pode por sua vez, depositar-se nas zonas adjacentes, como é o caso dos passeios, acabando por contribuir para as elevadas massas presentes. Outro fator responsável pela diferença de carga de pó poderá ser explicado pelo tipo de pavimento do passeio, formado por uma camada de pequenos cubos de calcário unido por areia fina – “calçada portuguesa”. Estes factos, aliado às limpezas diárias que ocorrem nas vias, poderão ser uma das explicações possíveis para responder à elevada diferença a que se assiste.

Quanto aos restantes troços que têm em comum o mesmo tipo de pavimento, estes podem ser ordenados por ordem decrescente de carga de pó observada com o Túnel da Avenida da Liberdade, Avenida da Boavista, Rua da Constituição, Avenida de Fernão Magalhães e Rua do Campo Alegre com massas de PM_{10} de 0.58 ± 0.05 , 0.49 ± 0.21 , 0.22 ± 0.08 , 0.20 ± 0.04 e 0.19 mg.m^{-2} , respetivamente. Note-se que a Rua do Campo Alegre não apresenta desvio-padrão pois foi apenas considerada uma das três amostragens realizadas devido a perdas de material filtrante durante o seu manuseamento.

Entre as vias referidas, o Túnel da Avenida da Liberdade representa o local com a maior carga de PM_{10} . Um dos fatores que poderá ser determinante na carga de material verificada recai na configuração do local em questão. Embora o facto de se tratar de um túnel rodoviário condicione entrada e deposição de material proveniente de outras localidades, o seu *layout* poderá promover a concentração e acumulação de partículas geradas pelo tráfego rodoviário que nele se regista.

Realizando um exercício comparativo entre os dados obtidos no desenvolvimento deste trabalho com outros presentes na bibliografia, verifica-se que, apesar da metodologia aplicada ser equivalente, existem diferenças significativas nas cargas de PM_{10} encontradas.

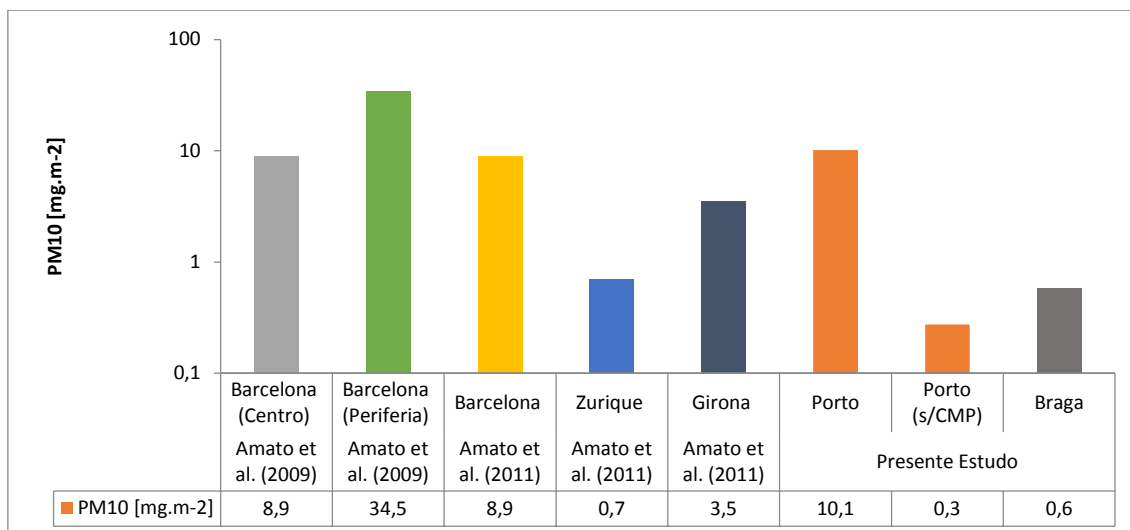


Figura 4.3 – Cargas de PM₁₀ em estudos prévios e no presente trabalho (CMP – Campo Mártires da Pátria)

A compilação apresentada na Figura 4.3 foi realizada tendo em mente dois cenários. A primeira abordagem consiste na contribuição média de material particulado de todas as vias do Porto analisadas. Já a segunda, refere-se à carga média presente nos troços portuenses com exceção do Campo Mártires da Pátria.

Assim, se assumirmos a matriz completa do estudo desenvolvido, a carga de PM₁₀ presente encontra-se dentro dos parâmetros obtidos em Barcelona (Centro) com 10.1 mg.m⁻². No entanto, se excluirmos as amostragens realizadas no Campo Mártires da Pátria, o único estudo apresentado que se aproxima da carga verificada, corresponde à campanha decorrida em Zurique.

Embora a carga de pó de estrada e, consequentemente a massa de PM₁₀, sejam características intrínsecas dos locais em causa, existem alguns dados que poderão ilustrar as diferenças presentes. Como já foi referido, a carga de pó de estrada depende de vários fatores. Entre eles encontram-se a geologia local, composição da frota automóvel, regimes de condução, características atmosféricas, composição do pavimento, períodos de limpezas, entre outros. O exercício realizado com a separação da massa de PM₁₀ proveniente do Campo Mártires da Pátria é um exemplo ilustrativo das diferenças que o tipo de pavimento poderá representar para as cargas obtidas com a presente metodologia. Apesar de não ter sido possível apurar o tipo de pavimento existente nos estudos desenvolvidos em Barcelona, Girona e Zurique, poderão haver outros fatores responsáveis pelas elevadas cargas verificadas. Entre os dados apurados nos estudos desenvolvidos, as características que se apresentam como as mais plausíveis são os períodos de precipitação e a frequência das limpezas. Segundo Amato *et al.* (2009), os períodos de amostragem foram precedidos de três semanas sem episódios chuvosos e, de 3 a 6 dias sem atividades

de limpeza. Quanto ao estudo realizado nas cidades de Zurique, Girona e Barcelona, as amostragens realizaram-se respetivamente, 14, 7 e 21 dias depois do último dia chuvoso (Amato *et al.*, 2011). Ora, tais factos não se verificaram no presente trabalho. O período que decorreu o presente trabalho foi acompanhado por sistemáticos episódios de precipitação, pouco previsíveis para a época do ano (Maio-Junho), o que condicionou constantemente o agendamento e efetivação das campanhas de campo.

4.1.2. Perfil Químico

4.1.2.1. Fração Carbonosa

Na Tabela 4.2 são apresentadas as massas de OC, EC, TC e CC por unidade de área ($\mu\text{g.m}^{-2}$) presentes nas vias amostradas.

Tabela 4.2 – Teores médios e respetivos desvios-padrão das diferentes frações carbonosas no pó de estrada

Local de Amostragem	Tipo	OC		EC		TC		CC	
		$[\mu\text{g.m}^{-2}]$	Desvio-padrão	$[\mu\text{g.m}^{-2}]$	Desvio-padrão	$[\mu\text{g.m}^{-2}]$	Desvio-padrão	$[\mu\text{g.m}^{-2}]$	Desvio-padrão
Avenida da Boavista	Eixo	-	-	-	-	40.52	1.76	<LD	-
Avenida de Fernão Magalhães	Eixo	<LD	-	<LD	-	<LD	-	<LD	-
Campo Mártires da Pátria	Eixo	2570.46	83.72	321.01	7.68	2891.47	91.40	1881.93	-
Rua da Constituição	Eixo	<LD	-	<LD	-	<LD	-	<LD	-
Rua do Campo Alegre	Eixo	24.11	19.85	9.36	1.89	33.47	17.96	<LD	-
Túnel Avenida da Liberdade	Eixo	60.76	2.13	25.66	7.93	86.43	5.80	<LD	-
Avenida de Fernão Magalhães (P)	Passeio	142.11	29.82	14.15	17.50	156.27	12.32	321.95	6.82

LD – limite de deteção

Da análise da fração carbonosa realizada, a primeira impressão a retirar prende-se com a ausência de valores de OC e EC para alguns locais. A razão pela qual se assiste a este comportamento está intimamente ligada com a baixa massa presente no material filtrante. Para um intervalo de confiança de 99%, a Avenida de Fernão Magalhães e a Rua da Constituição, apresentam quantidades de carbono abaixo do limite de deteção do equipamento. No que respeita ao Campo Alegre, a apresentação de dados referentes ao contributo da fração carbonosa para a massa total de PM_{10} foram invalidados pelo facto da massa de carbono presente ser superior à massa de material particulado quantificado. Como já foi referido anteriormente, observou-se perda de fibras de filtro que impossibilitou a quantificação da massa de partículas por gravimetria. Porém, a massa de carbono presente por unidade de área foi determinada, não sendo a sua quantificação afetada por este facto. Já no caso da Avenida da Boavista, a incapacidade do equipamento em responder perante a amostra analisada, tornou impossível fazer uma clara distinção entre OC e EC.

Quanto às análises de CC, o comportamento acima descrito manteve-se, com as exceções verificadas no Campo Mártires da Pátria e o passeio da Avenida de Fernão Magalhães.

Assim, da análise do conteúdo de carbono total, verifica-se que a sua contribuição nas vias amostradas tem um peso consideravelmente diferente (Figura 4.4). O Túnel Avenida da Liberdade em Braga, apresenta-se como o local cujo material contém o mais elevado teor de TC, representando 15.75 ± 1.06 % da sua massa. No espetro oposto, situa-se o Campo Mártires da Pátria que, apesar da elevada carga de PM_{10} verificada, o seu conteúdo de TC representa apenas 3.49 ± 0.22 %.

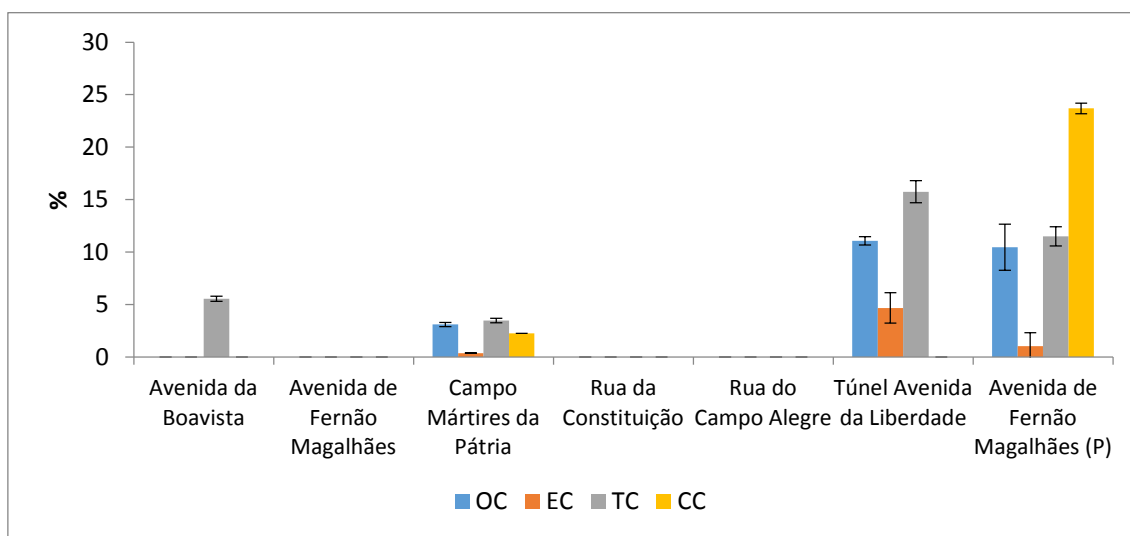


Figura 4.4 – Contribuição das frações OC, EC, TC e CC para a massa total de PM_{10}

Quanto às frações de OC e EC, verifica-se um comportamento constante, com a porção orgânica a suplantar em todas as amostras analisadas a fração elementar. A razão OC/EC representa 2.37, 10.04 e 8.01 para o Túnel Avenida da Liberdade, passeio da Avenida de Fernão Magalhães e Campo Mártires da Pátria, respetivamente. Com exceção do primeiro valor, as razões obtidas são ligeiramente superiores às reportadas por Amato *et al.* (2009) em Barcelona (4.9) e por Amato *et al.* (2011) em Zurique (3.0), Barcelona (3.9) e Girona (2.4). Um dos motivos que poderá justificar a elevada contribuição de OC para o material particulado observado no passeio da Avenida Fernão Magalhães e no Campo Mártires da Pátria deve-se à proximidade e/ou presença de material vegetal na envolvente. Ambos os locais tinham em comum a presença de um parque verde adjacente às vias. No caso do Campo Mártires da Pátria, acresce ainda o facto das fissuras no empedrado representarem locais colonizados por pequenas plantas herbáceas.

Quando analisada a razão OC/TC no presente trabalho, os valores encontram-se compreendidos entre 0.70 (Túnel Avenida da Liberdade) e 0.91 (passeio da Avenida de

Fernão Magalhães). A gama obtida, enquadra-se nas razões existentes nos trabalhos anteriormente referidos com valores de 0.84, 0.7, 0.8 e 0.7 para Barcelona (Amato *et al.*, 2009), Zurique, Barcelona e Girona (Amato *et al.*, 2011), respetivamente.

No que respeita à fração de CC apenas quantificado em dois locais, o peso que este apresenta na via e no passeio é consideravelmente diferente. Enquanto no Campo Mártires da Pátria a sua contribuição para a massa total representa apenas 2.27 %, no passeio da Avenida de Fernão Magalhães o CC corresponde a 23.69 ± 0.50 %, sendo aqui a forma de carbono com maior expressão.

4.1.2.2. Elementos

Da análise dos elementos presentes nas partículas ressuspensas nos locais assinalados denota-se que os constituintes maioritários na matriz química são o Al, Fe, K, Ca e Na, correspondente aos elementos dominantes da crosta terrestre.

Embora tal afirmação seja verdadeira, o peso relativo que cada elemento representa para os diferentes locais amostrados é ligeiramente diferente (Figura 4.5).

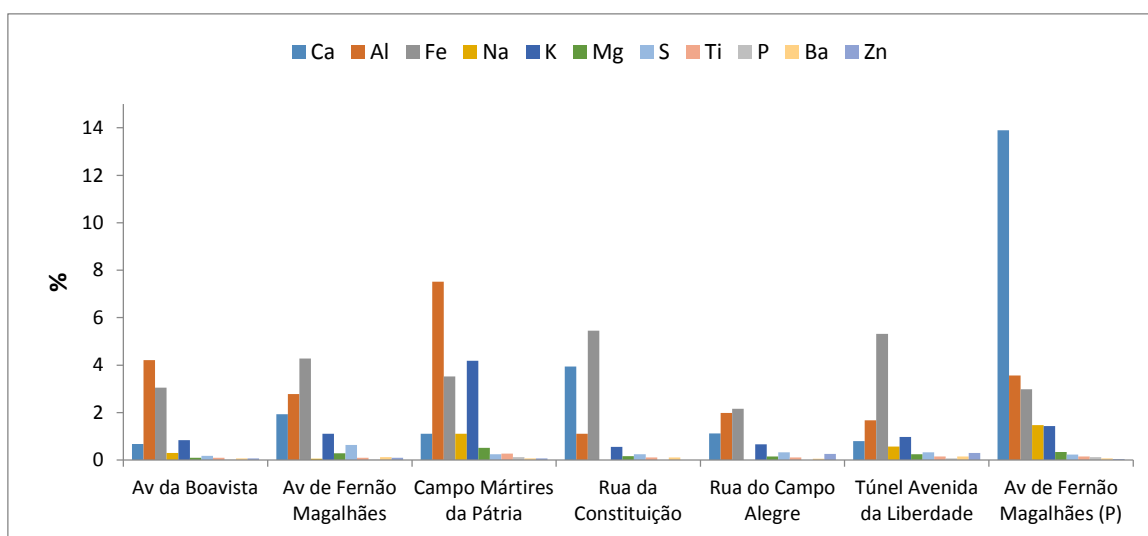


Figura 4.5 – Contribuição dos principais elementos para a massa total de PM₁₀ presente nas vias

Para a Avenida da Boavista, os elementos com maior contribuição para a massa de PM₁₀ são o Al, Fe, K, e Ca com 4.22, 3.04, 0.84 e 0.68%, respetivamente. Na Avenida Fernão Magalhães e Campo Mártires da Pátria, os quatro elementos referidos anteriormente continuam a ser os mais abundantes, mas com troca de posições em relação ao local anterior. Na Avenida Fernão de Magalhães o Fe constitui o elemento mais abundante seguido por ordem decrescente dos elementos Al, Ca e K enquanto que, no Campo Mártires da Pátria, os elementos são também ordenados por ordem decrescente por Al, K, Fe e Ca. Quanto à Rua da Constituição, o elemento Fe volta a ser o constituinte

mais abundante (5.45%), seguido do Ca (3.93%), Al (1.10%) e K (0.55%). A Rua do Campo Alegre caracteriza-se por apresentar o perfil com menor contribuição dos elementos mais abundantes, seguindo a mesma ordem que a apresentada para a Avenida de Fernão Magalhães, com o Fe, Al, Ca e K a representarem 2.16, 1.98, 1.12 e 0.66% do seu perfil químico. Para o Túnel Avenida da Liberdade, a fração elementar das partículas é predominantemente dominada pelo Fe (5.31%), Al (1.67%), K (0.98%) e Ca (0.80%). Finalmente, o passeio da Avenida de Fernão Magalhães caracteriza-se por representar o local com maior contribuição de Ca (13.89%), seguido de Al (3.56%), Fe (2.98%) e Na (1.47%).

4.1.2.3. Fatores de enriquecimento

Tipicamente, o cálculo dos fatores de enriquecimento é realizado com recurso aos três elementos químicos mais abundantes no material crustal, considerados elementos de referência: Al, Si e Fe. Para o presente trabalho, foi selecionado o Al como espécie normalizadora, dada a ausência de Si nas amostras e a possível contribuição de fontes antropogénicas para os níveis de Fe.

Os fatores de enriquecimento, em relação ao contributo terrestre, dos elementos presentes no material particulado, foram calculados com base na Equação 3 (McKenzie *et al.*, 2008).

$$FEn = \frac{[E]_{amostra} / [R]_{amostra}}{[E]_{crosta} / [R]_{[crosta]}} \quad \text{Equação 3}$$

Sendo,

FEn – Fator de enriquecimento do elemento n

$[E]_{amostra}$ – Concentração do elemento em estudo, na amostra

$[E]_{crosta}$ – Concentração do elemento em estudo, na crosta terrestre

$[R]_{amostra}$ – Concentração do elemento de referência, na amostra

$[R]_{crosta}$ – Concentração do elemento de referência, na crosta terrestre

Por forma a determinar os valores em questão, recorreu-se às concentrações dos elementos presentes na camada superior da crosta terrestre, disponíveis na publicação de Wedepohl (1995).

Da análise dos perfis de enriquecimento apresentados na Figura 4.6, para os diferentes locais amostrados, denota-se uma tendência constante, no que respeita aos seis elementos mais enriquecidos. Embora os FEn sejam variáveis consoante as vias em causa, o Sb, Sn, Fe, Cu, Pb e Zn, na sua generalidade, apresentam valores mais elevados, indicando uma origem fortemente antropogénica. O Sb, apontado como elemento traçador do desgaste dos travões (Garg *et al.*, 2000; Legret e Pagotto, 1999), é o que exhibe maior enriquecimento em todos os casos de estudo realizados, variando na gama de 169 (Campo Mártires da Pátria) a 3388 (Rua da Constituição).

Perante os enriquecimentos apresentados, o passo mais lógico seria a identificação dos fatores responsáveis pela variação das espécies químicas do pó de estrada nas PM₁₀. No entanto, dada ao reduzido número de amostras, tal tarefa estatística afigura-se difícil. Perante os resultados obtidos e, assumindo que as fontes e/ou processos que contribuem para o pó da estrada não diferem significativamente de local para local, realizou-se um exercício para tentar averiguar a origem dos perfis químicos do presente trabalho, ainda que de forma especulativa e aproximada.

Segundo o trabalho desenvolvido por Amato *et al.* (2009) em Barcelona e, mediante a aplicação de uma Análise de Componentes Principais (PCA), foram identificados cinco fatores, responsáveis por 83% da variância total da base de dados.

O primeiro fator caracteriza-se por apresentar elevadas cargas de Cu, Mo, Sn, Sb, Cr, Zr, Zn, EC, Fe, Ba, Hf, Ni e OC. Dado o perfil químico, este fator foi atribuído ao produto do desgaste dos travões (Sb, Cu, Mo, Fe, Sn, Ba, Zr, Hf, Zn), pneus (Zn, Mo, OC), outras partes metálicas de veículos e exaustão (OC, EC, Ni, Zn, Mo). O segundo fator dominado por Al, Ga, Li, La, K, Mg, Ti, Mn, U, V e Pb foi classificado como sendo representativo da ressuspensão de solos locais e da erosão de pavimento rodoviário. O terceiro fator foi atribuído às atividades de construção e demolição dado o contributo de Ca e Sr. A presença de Na foi identificada como spray marinho. O quinto e último fator foi associado ao desgaste de pneus, dada a elevada correlação entre Cd e Ge.

Já noutro estudo levado a cabo em Barcelona e Utreque (Amato *et al.*, 2013) aplicou-se um modelo de recetor denominado Factorização Positiva de Matrizes (PMF) de forma a identificar as principais fontes responsáveis pela composição química presente na fração PM₁₀ do pó de estrada. O resultado traduziu-se em quatro fatores/fontes, com uma

correlação de 0.85, entre a massa observada e a soma da contribuição das fontes. O primeiro fator foi identificado como partículas originárias do desgaste dos travões uma vez que, explica grande parte da variação dos traçadores típicos como o Ba, Sb, Cu, Cr, S, Sn e Fe. A segunda fonte caracterizou-se por conter na sua composição, material carbonoso (EC e OC), sendo catalogado como exaustão. O terceiro fator foi identificado como o desgaste dos pneus, dada a presença de material carbonoso orgânico e, importantes contribuições de S e Zn. Por último, o quarto fator compreende todas as espécies minerais típicas (Al, Ca, Fe e K) e OC, estando a sua origem implícita no desgaste do pavimento rodoviário e outras possíveis fontes (e.g. intrusões de poeiras do deserto do Saara, derramamento de veículos pesados, etc.)

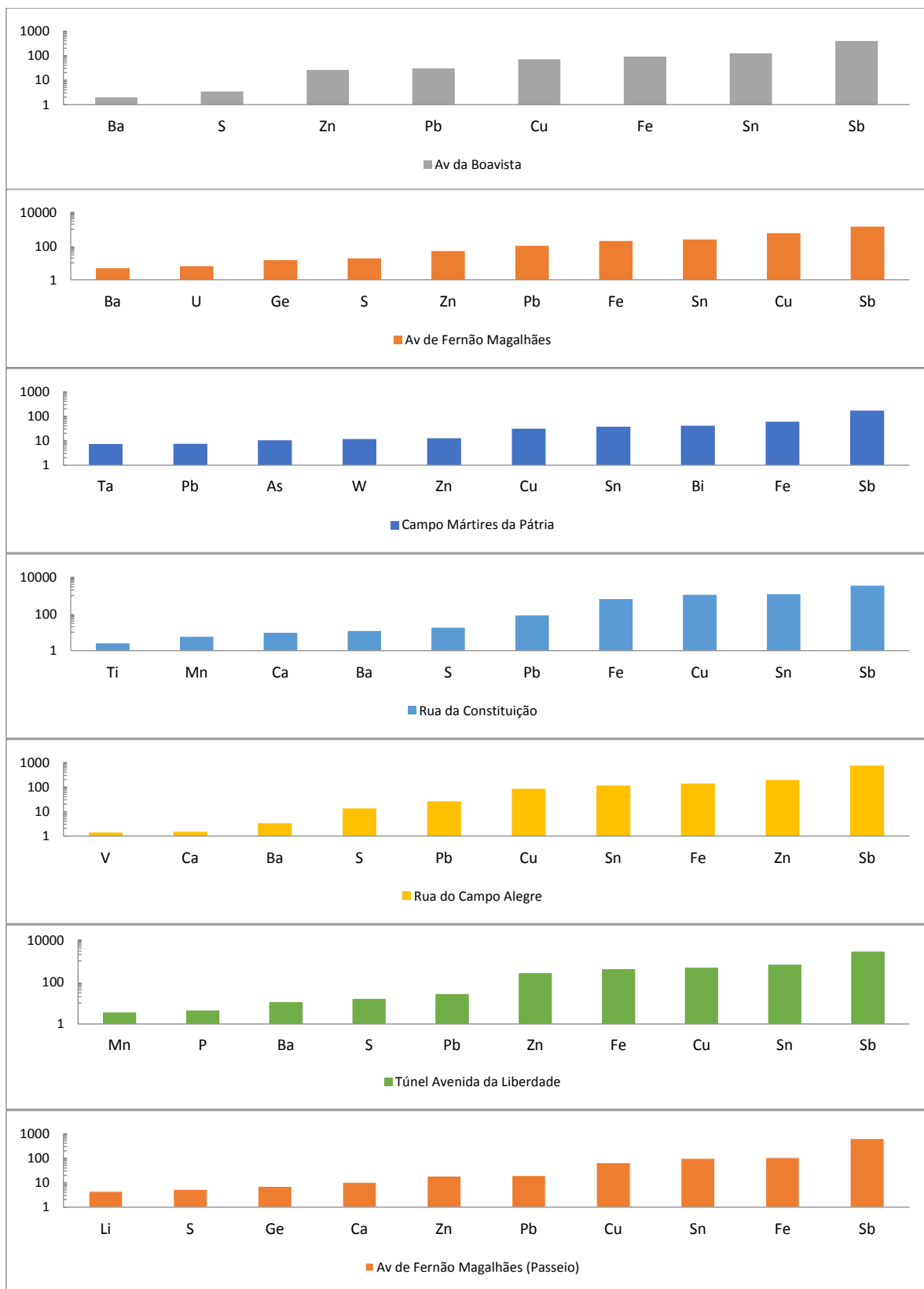


Figura 4.6 – Fatores de enriquecimento para os principais elementos presentes nas amostras das vias

Dado o conhecimento reportado nos estudos descritos, quatro fontes principais afiguram-se como possíveis contribuidoras para a massa de PM_{10} verificada no presente estudo: pneus, travões, mineral e exaustão veicular.

Os constituintes químicos presentes no material particulado do desgaste dos travões têm sido comumente caracterizados pela presença de Fe, Cu, Ba e Sb, juntamente com elementos menos abundantes onde se incluem o K, Ti, Mg e Sn (Garg *et al.*, 2000; Hildemann *et al.*, 1991; Kennedy, Gadd e Moncrieff, 2002; Legret e Pagotto, 1999) a utilização de pó de ferro e lã de aço na composição e revestimento de travões semimetálicos e sem amianto poderá traduzir-se numa fonte de Fe. A presença de Cu em virtualmente todas os sistemas de travões deve-se à sua larga aplicação como lubrificante a elevadas temperaturas, enquanto a presença de Ba, prende-se com a aplicação de $BaSO_4$ como material de enchimento. No que respeita ao Sb, a sua ocorrência é notada devido à utilização de Sb_2O_3 como alternativa ao amianto na construção dos constituintes dos sistemas de travagem (Jang e Kim, 2000; Uexküll *et al.*, 2005).

Entre os elementos reconhecidos como resultantes do desgaste dos travões, existem dois componentes químicos que se têm destacado dos demais: Cu e Sb. Num estudo realizado em treze locais em Colónia, Alemanha, as amostras de material particulado encontravam-se dominadas por constituintes característicos da geologia local. Porém, elevados enriquecimentos de Cu e Sb foram encontrados, sendo atribuídos às emissões provenientes do desgaste dos travões. Concluiu-se que 90% de Cu e 99% de Sb suspenso no ar ambiente resultaram dos sistemas de travagem com base na razão de Cu:Sb obtida de 4.9 ± 1.7 , demarcadamente diferente dos valores tipicamente encontrados no material crustal (Cu:Sb~125) (Weckwerth, 2001). Estudos desenvolvidos em Budapeste vieram confirmar as razões de concentração de Cu:Sb anteriormente obtidas (Salma e Maenhaut, 2006). Assumindo que o desgaste de travões e o material crustal representam as únicas fontes significativas de Cu e Sb em ambiente urbano, estimou-se que 69% de Cu e 66% de Sb presente nas PM_{10} resultaram exclusivamente do desgaste dos travões, apresentando razões de Cu:Sb na gama de 3.3 a 4.6 (Adachi e Tainosho, 2004). Para o presente trabalho, as razões de Cu:Sb obtidas variam entre 5.21 e 18.86 para as vias de tráfego e representa 4.78 no passeio da Av. de Fernão Magalhães. Embora o intervalo se encontre acima dos valores atrás reportados, assim como das razões apresentadas por Sternbeck *et al.* (2002) de 4.26 ± 2.3 e Adachi e Tainosho (2004) de 1.3, o resultado obtido em Barcelona (7.0 ± 1.9) por Amato *et al.* (2009) aproxima-se mais ao presente estudo. As diferenças observadas poderão ser atribuídas à variação na composição dos diferentes sistemas de travagem das variadas marcas comerciais, denotando-se uma maior predominância de Cu.

No que respeita ao desgaste dos pneus, vários elementos têm sido utilizados na sua composição onde se incluem Cd, Cu, Pb e Zn. Como já foi referido, o Zn tem vindo a receber especial atenção, devido à sua adição na forma de óxido, ZnO, como um ativador do processo de vulcanização, estando também presente no revestimento dos fios de aço no reforço estrutural do pneu (Kennedy *et al.*, 2002). Adicionalmente, conforme o processo utilizado na produção de ZnO, outros elementos como o Cd e Pb, poderão ser incorporados na composição do pneu, embora em quantidades muito inferiores (Hildemann *et al.*, 1991; Kennedy, Gadd e Moncrieff, 2002; Legret e Pagotto, 1999). Embora, Adachi e Tainosho (2004) tenham reportado a presença de metais como Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd e Pb, na composição dos pneus, a sua associação a outras importantes fontes existentes em ambiente urbano, removem-lhe a sua singularidade e consequente adequabilidade como elementos traçadores. Apesar da presença dos elementos referidos não poder ser desprezada, o Zn apresenta-se como o componente químico que excede significativamente as abundâncias crustais (Kennedy, Gadd e Moncrieff, 2002). Porém, Schauer e Lough, (2006) pela análise de material ressuspensão e de testes em dinamómetros, concluíram que mesmo que todo o Zn presente no material de origem fosse libertado durante o processo de abrasão, este não seria suficiente para explicar as concentrações de Zn observadas no ar ambiente urbano.

As emissões de material particulado da fração de exaustão caracterizam-se por conter carbono na forma de OC e EC e pequenas contribuições de alguns elementos vestigiais e iões (Brook *et al.*, 2007; Fulper *et al.*, 2010; Robert *et al.*, 2007). Entre os elementos utilizados como marcadores incluem-se o Cu, Mn, Fe, Zn, Ba, Ni, Mo e Sb (Almeida *et al.*, 2006; Amato *et al.*, 2011; Birmili e Allen, 2006; Crawford *et al.*, 2007; Dongarrà *et al.*, 2010; Fabretti *et al.*, 2009; Gietl *et al.*, 2010; Lough e Schauer, 2005). Os metais referidos podem ser emitidos por variadas fontes de exaustão, tais como combustão de combustível e lubrificantes, conversores catalíticos, filtros de partículas e corrosão do motor (Lough e Schauer, 2005; Pulles *et al.*, 2012; Sysalová *et al.*, 2012). No entanto, como os níveis de concentração destes elementos originários da fração de exaustão são muito reduzidos, o nível de contribuição destes para a massa total do material depositado é reduzido. As frações de não exaustão e outras surgem como as mais significativas.

Por fim, tem-se a contribuição mineral característica dos solos. Segundo Wedepohl, (1995), os elementos mais abundantes na composição terrestre são o Si, Al, Fe, Ca, Na, Mg e K. Por isso, não será de estranhar a elevada contribuição destes constituintes para a matriz química do material ressuspensão. A predominância destes elementos nas amostras de PM₁₀ aponta o solo e a sua fração mineral como principal fonte contributiva.

4.1.3. Reconstituição da massa de PM₁₀

Com a obtenção dos perfis químicos de solo das vias de tráfego rodoviário analisadas e, de forma a conhecer a contribuição total que cada fração representa para a massa total, realizou-se uma reconstituição da massa de PM₁₀.

Assim, para as diferentes amostras, converteu-se a fração de OC a matéria orgânica (OM) e, os elementos presentes, nos óxidos mais abundantes. Porém, dadas as limitações de quantificação descritas anteriormente, apenas foi possível obter a reconstituição da massa de PM₁₀ para os locais onde as cargas de pó foram mais elevadas: Campo Mártires da Pátria e passeio da Avenida da Liberdade.

Perante a análise da Figura 4.7, pertencente ao Campo Mártires da Pátria, é possível constatar que as frações analisadas correspondem a 79.52% da massa total de PM₁₀ colhida. Isto significa que 20.48% da sua composição continua por identificar. Por ordem de contributo decrescente, tem-se os elementos (na forma de óxidos), OM, carbonatos e EC com uma representatividade mássica de 72.52, 4.34, 2.27 e 0.39%, respetivamente.

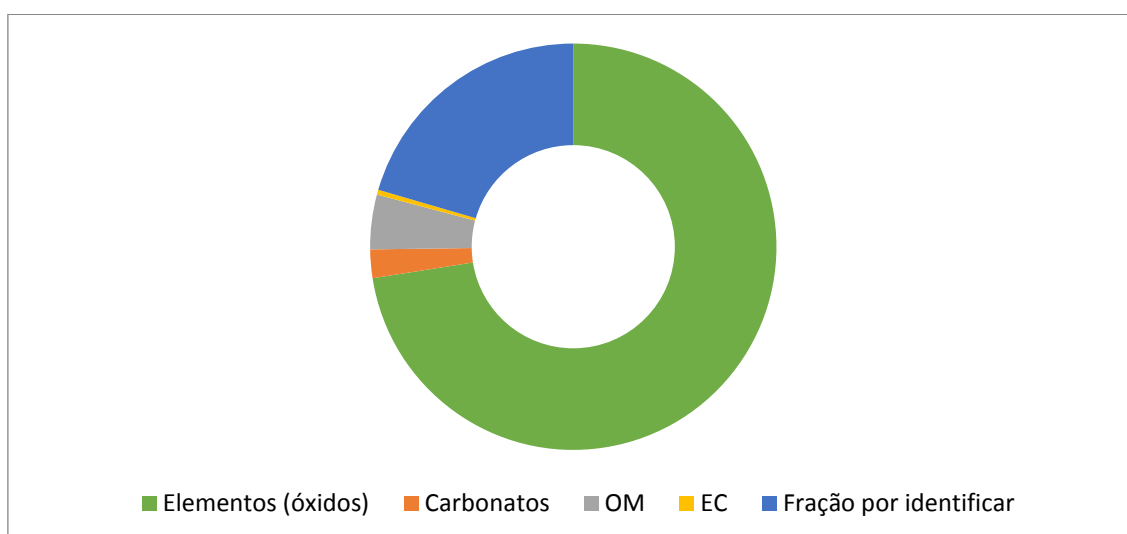


Figura 4.7 – Contribuição das diferentes frações para a massa de PM₁₀ no Campo Mártires da Pátria

Quanto ao passeio da Avenida de Fernão Magalhães (Figura 4.8), a contribuição das diferentes frações analisadas para a massa total de PM₁₀ representa 95.70%, tratando-se do local amostrado com menos constituintes químicos não identificados. Ao contrário do que se verifica no Campo Mártires da Pátria, a contribuição hierárquica dos seus constituintes não se mantém. Os elementos (na forma de óxidos) representam a fração maioritária com 56.33%, seguido dos carbonatos, OM e EC com pesos correspondentes de 23.69, 14.64, e 1.04%.

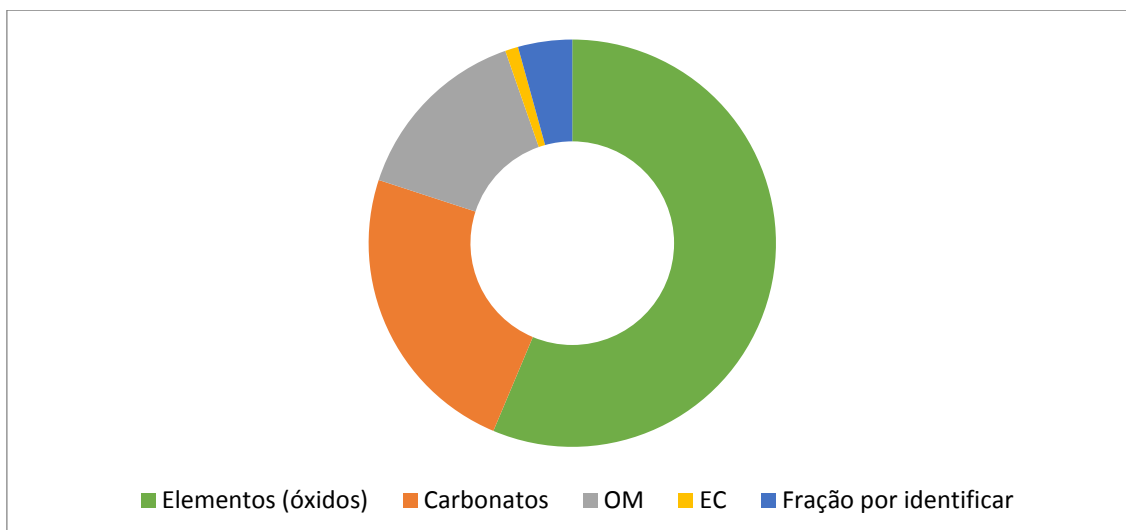


Figura 4.8 - Contribuição das diferentes frações para a massa de PM₁₀ no passeio da Avenida de Fernão Magalhães

4.2. Amostragem em laboratório

4.2.1. Humidade e Fração Granulométrica

Na Tabela 4.3 são apresentados os resultados obtidos na determinação da massa de água presente na amostra assim como a humidade correspondente.

Tabela 4.3 – Humidade da amostra

	Massa [g]			Humidade [%]	
	Normalizada	Seca	Água	#	Média
#1	10.15661	10.14687	0.00974	0.974	0.953
#2	10.01554	10.00633	0.00921	0.921	
#3	10.42962	10.41998	0.00964	0.964	

Como os dados sugerem, o conteúdo aquoso na amostra é diminuto, correspondente a apenas 0.953 % da massa total. Este comportamento é característico de solos cuja composição maioritária se baseia em elementos minerais e, como tal, a sua capacidade de retenção de água é extremamente reduzida. Perante o cálculo obtido, é possível classificar o pó de estrada urbano colhido no Túnel Avenida da Liberdade em Braga, como extremamente seco.

Os resultados obtidos para a distribuição granulométrica da amostra podem ser consultados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Composição granulométrica da amostra

Fração	Massa [g]	Desvio-padrão
>9.51 mm	0.952	1.789
4.76 - 9.51 mm	3.027	1.925
4.76 - 0.841 mm	45.837	4.966
0.841 - 0.420 mm	89.524	5.740
0.420 - 0.149 mm	95.842	9.344
0.149 - 0.105 mm	26.211	4.441
0.105 - 0.074 mm	19.272	3.313
<0.074 mm	17.045	3.387

Pela análise da Tabela 4.4, é possível constatar que a predominância mássica da amostra se encontra compreendida entre as frações 4.76 e 0.149 mm. A combinação destas frações contribui em cerca de 78% para massa total (Figura 4.9), com as frações de 4.76-0.841, 0.841-0.420 e 0.420-0.149 a representam 16, 30 e 32% do solo recolhido, respetivamente. Quanto às restantes frações correspondentes às composições mais grosseira e fina, as suas massas equivalem a cerca de 1% e 21% do total.

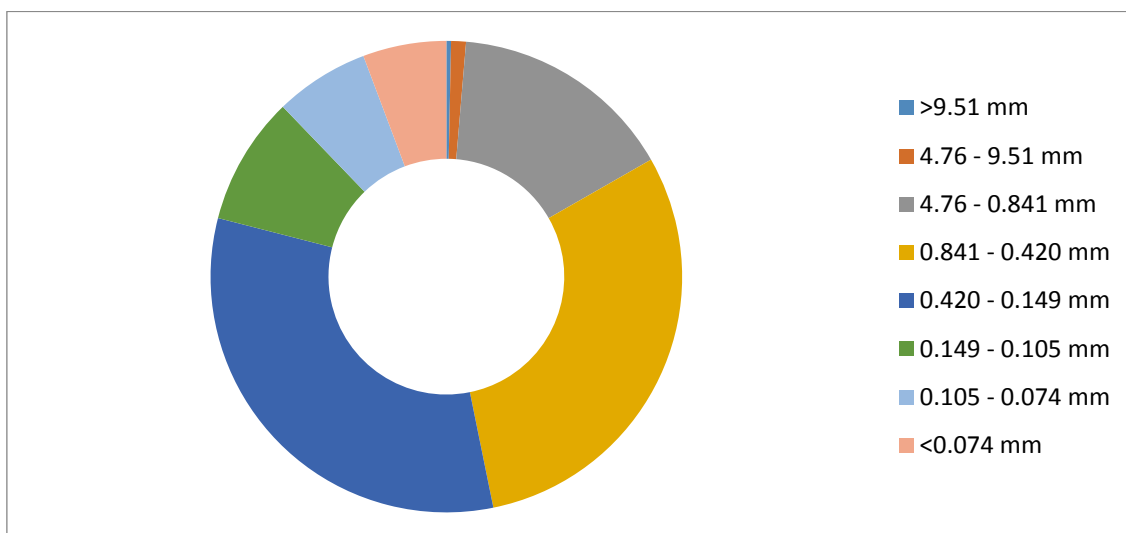


Figura 4.9 – Composição granulométrica da amostra de solo do Túnel Avenida da Liberdade

4.2.2. Carga de PM₁₀

Na Tabela 4.5 são apresentadas as condições operatórias e cargas de PM₁₀ obtidas na aplicação da câmara de ressuspensão e da aspiração direta.

Tabela 4.5 – Condições operatórias e cargas de PM₁₀ obtidas na câmara de ressuspensão e aspiração direta

	Amostra inicial		PM ₁₀	
	[g]	Desvio-padrão	[mg]	Desvio-padrão
Câmara de ressuspensão	102	2	0.737	0.181
Aspiração direta	5.0771	0.0829	4.072	0.778
	10.1072	0.1184	9.045	1.001
	20.2841	0.1541	15.316	1.119

Perante os dados presentes na Tabela 4.5 é possível retirar algumas ilações quanto ao comportamento dos sistemas. Embora a amostra a ser colhida por ambas as metodologias seja a mesma, os resultados obtidos para a “carga” de PM₁₀ são significativamente diferentes. A primeira conclusão a retirar prende-se com a quantidade de PM₁₀ colhida comparativamente à massa de material disponível. Pela aplicação do sistema de câmara de ressuspensão, a massa de PM₁₀ presente no material filtrante constitui apenas 0.000723% em relação ao material inicial, enquanto que, na aspiração direta essa percentagem varia entre 0.075506 e 0.089494% (Figura 4.11).

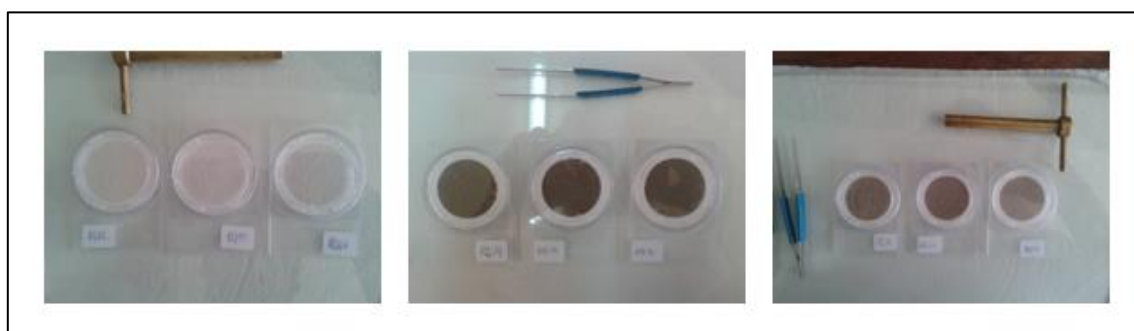


Figura 4.10 – Filtros resultantes da aplicação da câmara de ressuspensão e aspiração direta com 5 e 10 g de amostra

A diferença a que se assiste – cerca de 113 vezes mais – resulta dos distintos princípios operacionais de cada sistema. Enquanto o material utilizado na aspiração direta é totalmente ressuspense, dada a sua ausência no tabuleiro de amostragem utilizado, o solo colocado na câmara não o é. Perante a configuração do sistema de câmara de ressuspensão, o percurso que as partículas terão que descrever não é direto, acabando muitas vezes por se depositar em zonas da câmara (zonas mortas) tornando a sua suspensão de extrema dificuldade. Note-se que nesta contabilização não está previsto o

fator de diluição da colheita do material resultante da ressuspensão da câmara, sendo apenas tomado em conta os valores absolutos colhidos referentes à massa de amostra disponível a ser ressuspendida.

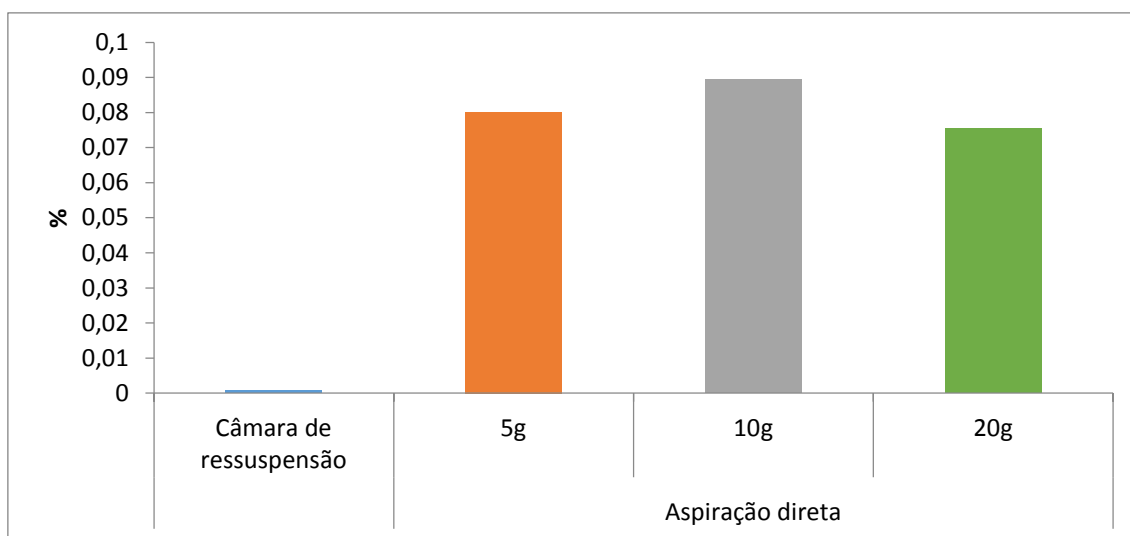


Figura 4.11 – Percentagem mássica de PM₁₀ amostrado em relação à massa de amostra disponível para ressuspensão obtidas na câmara de ressuspensão e na aspiração direta

Quanto ao sistema de aspiração direta e as variadas massas presentes disponíveis (5, 10 e 20 g), denota-se uma redução na eficiência da colheita para as cargas mais elevadas do sistema. Embora o filtro responsável pela passagem das partículas <10 µm tenha sido limpo entre cada amostragem, as eficiências de colheita não se mantiveram. Como é possível constatar pelos dados presentes na Tabela 4.5, entre os dois primeiros patamares (5-10 g) existe aproximadamente uma duplicação da carga de PM₁₀, mas esse mesmo comportamento não se verifica para o patamar consequente (10-20 g). A razão pela qual se assiste a este fenómeno poderá em parte estar relacionada com a elevada massa de material disponível. Como consequência, o filtro elutriador poderá saturar, impedindo a penetração de quaisquer partículas no material filtrante.

4.2.3. Perfil Químico

4.2.3.1. Fração Carbonosa

Na Tabela 4.6 são apresentados o conteúdo mássico da 1ª fase de aquecimento de OC, EC, TC e CC presentes na amostra colhida no Túnel Avenida da Liberdade mediante a aplicação do sistema de câmara de ressuspensão e aspiração direta.

Tabela 4.6 – Conteúdo mássico da 1ª fase de OC, EC, TC e CC presentes na amostra de solo do Túnel Avenida da Liberdade

	1ª Fase de OC		EC		TC		CC	
	[µg]	Desvio-padrão	[µg]	DP	[µg]	Desvio-padrão	[µg]	Desvio-padrão
Câmara de ressuspensão	13.75	4.10	-	-	49.73	7.00	18.49	5.05
Aspiração direta - 5 g	129.28	22.22	-	-	254.15	51.20	160.23	52.07
Aspiração direta - 10 g	278.06	95.94	-	-	581.13	168.67	439.47	79.09

Com base nos dados apresentados na Tabela 4.6, é possível verificar que ao invés de se apresentar o conteúdo de OC, é exibido o OC resultante da primeira fase de aquecimento. A razão para tal alteração está relacionada com o facto do sistema termo-ótico não conseguir responder convenientemente. Como foi descrito anteriormente, o sistema termo-ótico utiliza a transmitância resultante de um feixe de laser para distinguir o OC do EC e, regra geral, os filtros sujeitos a análise no fim desta, apresentam-se normalmente brancos para amostras de aerossol urbano. Ora tal facto não se verificou, com os filtros resultantes da análise, a ostentarem uma cor alaranjada, fruto do alto conteúdo em Fe. Perante tal limitação, foi apenas possível contabilizar o TC e a fração OC resultante da primeira fase de aquecimento que constitui uma subestimativa, ou seja, o OC mínimo que poderá estar presente na amostra.



Figura 4.12 – Filtros resultantes da análise da fração carbonosa pelo sistema termo-ótico

Apesar dos conteúdos das frações de OC, TC e CC apresentarem massas distintas, a sua contribuição para a massa total é praticamente equivalente (Figura 4.13). Embora as

frações de OC e CC presentes na amostra analisada tendo por base o sistema de câmara de ressuspensão, estejam ligeiramente abaixo dos valores da aspiração direta, o conteúdo de TC encontra-se na mesma gama (6.03-6.50%). Nos níveis de CC apresentados, assiste-se a um crescimento de 3.06, 3.99 e 4.91% para a câmara de ressuspensão e aspiração direta com 5 e 10 g de amostra, respetivamente. Quanto à 1ª fase de OC, as análises para a aspiração direta produzem resultados equiparáveis (3.32 e 3.12%). A fração de OC obtida nas amostras da câmara de ressuspensão representa apenas metade (1.73%) destes valores. As pequenas diferenças a que se assiste entre ambas as metodologias poderão resultar do baixo conteúdo de material disponível para análise no material filtrante na câmara de ressuspensão assim como de artifícios resultantes da inerente correção dos brancos.

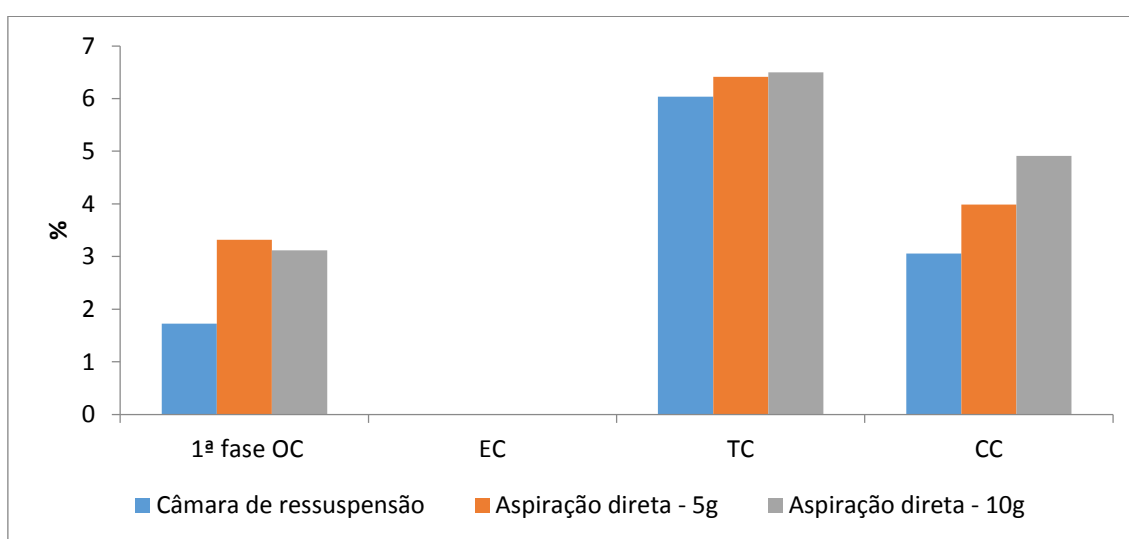


Figura 4.13 – Contribuição da 1ª fase de OC, EC, TC e CC para a massa total de PM₁₀

É possível assim afirmar que, embora as técnicas aplicadas sejam distintas, os resultados obtidos são concordantes.

4.2.3.2. Elementos

À semelhança do que foi reportado na constituição dos elementos químicos para a campanha decorrida no Porto e Túnel Avenida da Liberdade, mediante a amostragem *in situ*, os elementos mais representativos da matriz química do solo de Braga correspondem a elementos tipicamente associados à crosta terrestre: Al, Ca, Fe, Na e K (Figura 4.14).

No que se refere às duas abordagens metodológicas, a ordem pela qual os elementos se apresentam para a massa total de amostra colhida é coincidente, salvo algumas alterações hierárquicas. Este comportamento é facilmente perceptível nos cinco elementos principais. Como já foi referido, os cinco elementos principais (Al, Ca, Fe, Na e

K), estão presentes nas amostras de ambas as metodologias, mas com ligeiras flutuações no que respeita ao seu peso para a amostra mãe. Para a câmara de ressuspensão estes elementos estão ordenados por Al, Ca, Fe, Na e K com pesos correspondentes de 5.01, 3.29, 3.26, 2.75 e 1.75 %, respetivamente. Porém, na aspiração direta com 5 e 10 g de amostra, a ordem de abundâncias altera-se, passando a representatividade a ser $Al > Fe > Ca > K > Na$. Tratando-se da mesma amostra, seria de se esperar uma representatividade relativa para os vários elementos invariável. A explicação que se afigura mais plausível deve-se em parte às metodologias empregues. Partindo do pressuposto que a amostra se encontrava perfeitamente homogeneizada no momento das amostragens, as variáveis que poderão estar na base das diferenças assistidas referem-se à capacidade da amostra entrar em suspensão e o percurso que esta percorrerá até ser colhida. Como já foi referido, a amostra sujeita a aspiração direta é totalmente colhida e ressuspensa, ao passo que na câmara de ressuspensão apenas o material suficientemente leve é aerolizado. Para além do evidente défice mássico de amostra colhida na câmara de ressuspensão quando comparado com a aspiração direta (que poderá levar a um erro analítico superior), uma ligeira deslocação da sonda de coleta poderá levar a desvios do isocinetismo e, conseqüentemente, a desvios nos resultados analíticos pela alteração da distribuição por tamanhos da população de partículas.

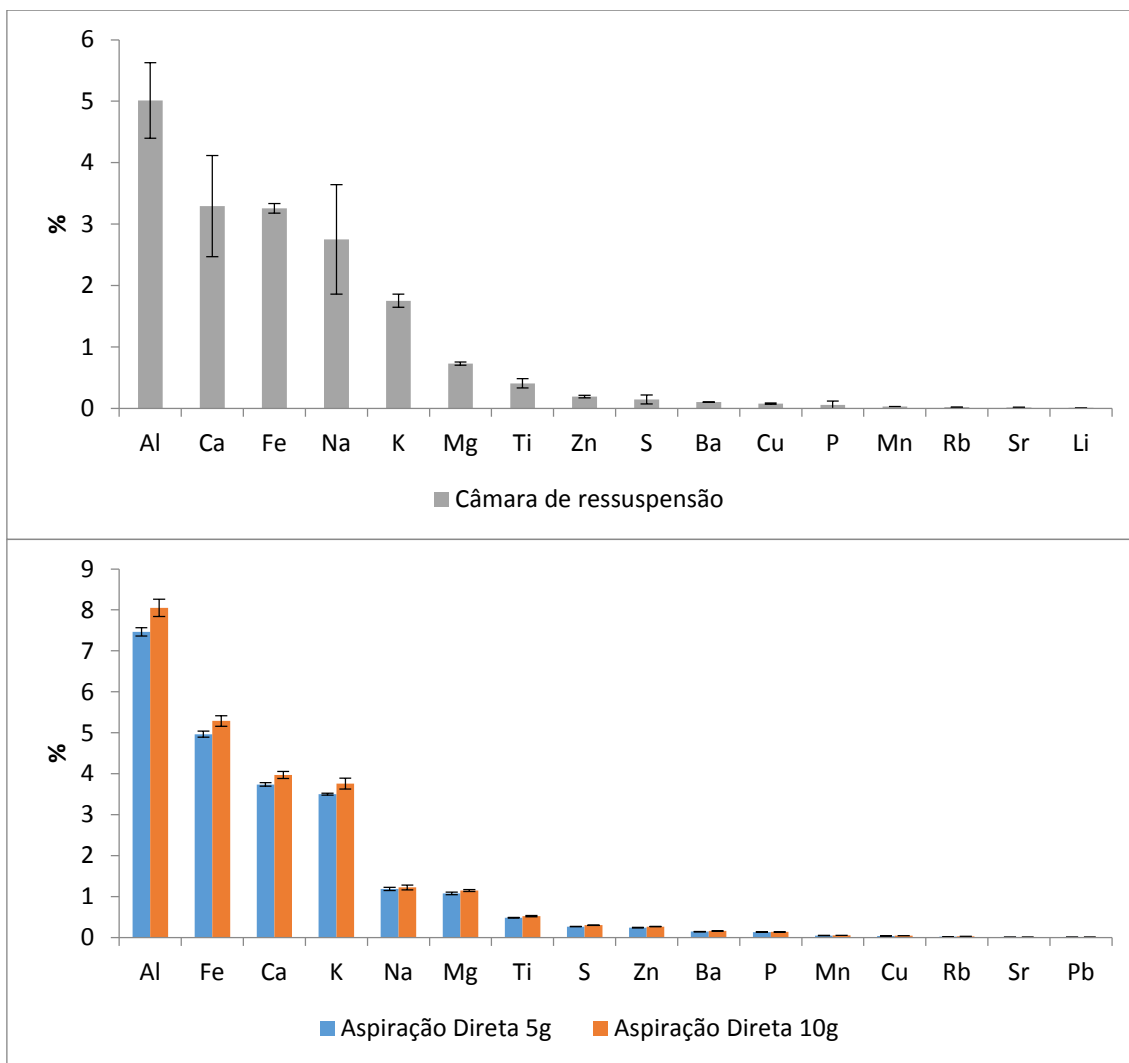


Figura 4.14 – Contribuição dos principais elementos para a massa total de PM_{10} presente na amostra de solo do Túnel Avenida da Liberdade

No que respeita aos valores de frações mássicas dos elementos e, uma vez que existem dados para os níveis destes no ar ambiente do Túnel Avenida da Liberdade (Alves *et al.*, 2015), realizou-se um exercício comparativo. Os resultados, com base nas razões obtidas para os elementos correspondentes, entre a metodologia de aspiração direta com 10 g de amostra e o ar encontram-se apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Razões entre os elementos presentes no solo e ar no Túnel Avenida da Liberdade

Elemento	Solo:Ar	Elemento	Solo:Ar
Al	4.59	Mo	-
As	0.09	Nb	0.17
Ba	0.08	Nd	0.33
Be	0.29	Pb	0.64
Bi	0.03	Pr	0.33
Ca	1.08	Rb	0.52
Ce	0.27	S	0.61
Co	0.38	Sb	0.04
Cr	0.04	Sm	0.40
Cu	0.11	Sn	0.09
Eu	-	Sr	0.01
Fe	2.72	Th	0.28
K	2.27	Ti	0.49
La	0.25	V	0.61
Li	0.65	Zn	0.43
Mn	0.24	Zr	0.03

Entre as razões apresentadas, existem alguns elementos que se destacam dos demais. Como é possível verificar, existem três elementos que apresentam uma razão superior a dois: Al, Fe e K. A natureza destes valores demonstra claramente o peso que estes constituintes químicos representam para a massa de PM₁₀ do solo. Sendo estes elementos dos mais abundantes na crosta terrestre, não será de estranhar a sua predominância na matriz química. Dada a diferença evidenciada entre o solo e o ar, é possível propor que, a contribuição destes três compostos para o ar ambiente possa, de facto, ser originária do solo. Quanto aos restantes elementos e, em especial aqueles que apresentam razões baixas, a sua predominância é mais sentida nas massas de ar. Dois cenários para esta tendência podem ser propostos. A primeira ideia assenta na capacidade dos elementos permanecerem suspensos por largos períodos de tempo graças à elevada atividade rodoviária. Já a segunda refere-se à capacidade que os compostos tipicamente minerais, dada a sua predominância, poderão ter no mascaramento da amostra de solo.

4.2.3.3. Fatores de enriquecimento

O princípio de cálculo dos fatores de enriquecimento foi realizado de acordo com o descrito na secção correspondente à amostragem *in situ*. O Al foi utilizado como espécie de referência, dada a ausência de Si nas amostras e a possível contribuição de Fe de origens antropogénicas.

Os fatores de enriquecimento são bastante concordantes para as duas metodologias apresentadas (Figura 4.15). A ocorrência da alteração das posições de alguns elementos deve-se às razões descritas. Os constituintes químicos com maiores fatores de enriquecimento são o Sb, Cu, Sn e Zn. O Sb é o único elemento com um grande enriquecimento (>100), seguido de Cu, Zn e Sn com enriquecimentos médios compreendidos entre 10 e 100. É de assinalar que alguns elementos surgem nas amostras de aspiração direta, estando ausentes no sistema de câmara de ressuspensão. A razão para este comportamento deve-se à reduzida massa de material disponível para análise na metodologia de câmara de ressuspensão. Como consequência desse facto, as determinações resultaram em níveis abaixo dos limites de deteção (caso do As, Ga, Nd, Co, por exemplo).

Conhecidos os FEn para a amostra de solo do Túnel Avenida da Liberdade, o exercício natural seria, uma vez mais, determinar as principais fontes responsáveis pelos enriquecimentos vigentes. À semelhança do que ocorreu para as amostragens *in situ*, um número de amostras inferior ao número de constituintes químicos analisados impede a aplicação de PCA ou outra metodologia estatística para distinguir a contribuição de distintas fontes. A escassa bibliografia disponível indica quatro principais fontes contribuidoras para a massa de pó: travões, pneus, mineral e exaustão veicular.

Com base nos elementos apresentados com enriquecimentos médios e elevados, tentar-se-á identificar as possíveis fontes existentes em ambiente de tráfego rodoviário, estabelecendo-se assim um paralelismo. Dado que existem quatro elementos que se enquadram na premissa apresentada será sobre estes que se debruçará a discussão.

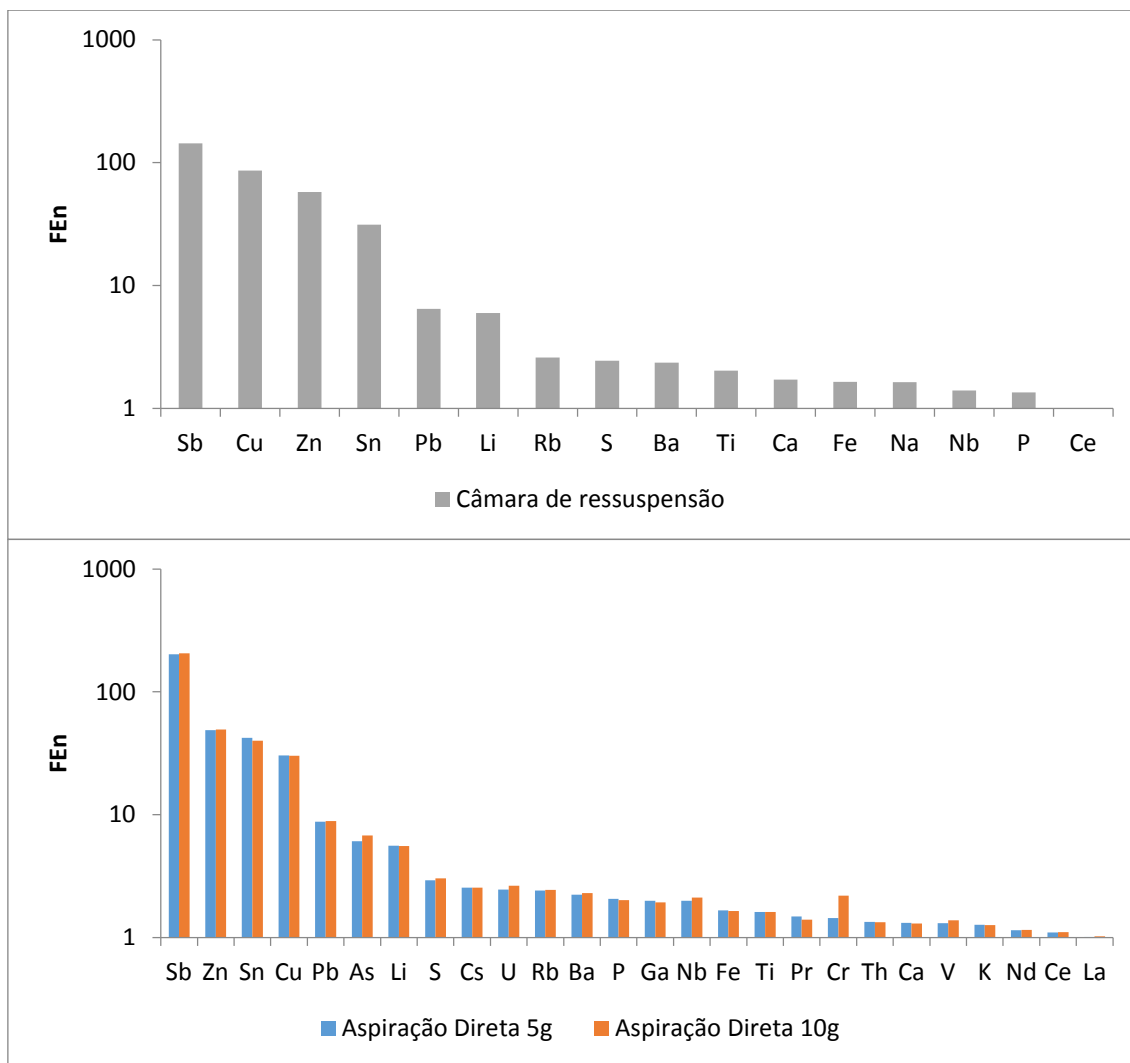


Figura 4.15 – Fatores de enriquecimento para os principais elementos presentes na amostra de solo do Túnel Avenida da Liberdade

No que respeita aos elementos enunciados (Sb, Zn, Cu, Sn), existem duas fontes principais responsáveis pela emissão destes componentes: desgaste dos pneus e travões. Como já havia sido referido, os elementos presentes no material particulado resultantes do desgaste dos travões são constituídos na sua maioria por Fe, Cu, Ba e Sb, com menores contribuições de K, Ti, Mg e Sn (Garg *et al.*, 2000; Hildemann *et al.*, 1991; Kennedy, Gadd e Moncrieff, 2002; Legret e Pagotto, 1999; Varrica *et al.*, 2013). Pela informação disponível é possível especular que os elementos Sb, Cu e Sn, com enriquecimentos elevados, possam de facto resultar desta fração.

Entre os elementos presentes na literatura, a razão Cu:Sb tem sido apontada como um estimador da presença de material particulado proveniente do desgaste dos travões (Adachi e Tainosho, 2004; Amato *et al.*, 2009; Salma e Maenhaut, 2006; Sternbeck, Sjödin e Andréasson, 2002; Weckwerth, 2001). As razões de Cu:Sb obtidas para o presente

trabalho, correspondem a 6.9 e 6.7 para a aspiração direta e 27.6 para o sistema de câmara de ressuspensão. Uma vez mais, a enorme diferença a que se assiste poderá estar em parte relacionada com a distribuição que as partículas têm na aplicação das duas metodologias. Analisando as razões obtidas para o solo com as correspondentes do ar envolvente no túnel, verifica-se que, independentemente da razão obtida por ambas as metodologias, estas situam-se muito acima dos valores obtidos no ar do túnel (2.2) (Alves *et al.*, 2015).

Perante o enriquecimento observado de Zn, a fonte mais provável pela sua emissão consiste no desgaste dos pneus. A sua deteção resulta da sua adição na forma de óxido, ZnO, como um ativador do processo de vulcanização, assim como da sua presença no revestimento dos fios de aço no reforço estrutural do pneu. Embora existam outros componentes presentes (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd e Pb), apenas o Zn se apresenta como o elemento responsável pelas excedências significativas dos níveis nos solos (Adachi e Tainosho, 2004; Kennedy, Gadd e Moncrieff, 2002).

4.2.3. Reconstituição da massa de PM₁₀

À semelhança do que havia sido efetuado para as amostragens *in situ*, realizou-se uma reconstituição da massa de PM₁₀ para as amostragens processadas em ambiente laboratorial de forma a conhecer o peso que cada constituinte representa para a massa total analisada.

Uma vez mais, para a tarefa de reconstituição da massa de PM₁₀, converteu-se a fração de OC a OM e, os elementos presentes, nos óxidos mais predominantes na natureza. Dado que a amostra sujeita a análise constitui a mesma para as abordagens de câmara de ressuspensão e aspiração direta com 5 e 10 g de material e, como o último método mostrou ser aquele que permite uma maior discretização dos constituintes químicos das amostras, será neste que se debruçará o exercício em questão.

Como já foi discutido anteriormente, o elevado conteúdo de Fe presente nas amostras tornou a distinção do OC e EC uma tarefa sem sucesso. Para contornar esta limitação, aplicou-se os pesos correspondentes de OC e EC presentes nas amostras obtidas no Túnel Avenida da Liberdade durante a campanha de amostragem *in situ* ao TC resultante das análises laboratoriais. Embora este procedimento represente uma aproximação grosseira, os resultados gerados revelaram-se concordantes e adequados.

Assim, realizada a reconstituição da massa de PM₁₀ e, com base nos compostos químicos identificados, foi possível identificar 97.96% dos seus constituintes. No que se refere às frações identificadas, estas organizam-se por ordem de contribuição por

elementos (na forma de óxidos), OM, carbonatos e EC com 87.73, 6.37, 4.91 e 1.95% respetivamente.

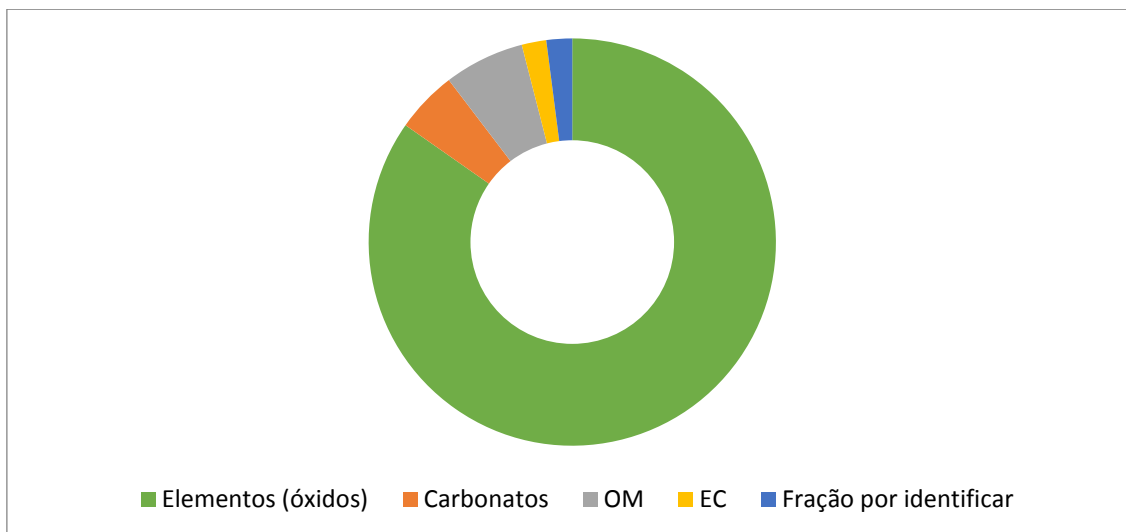


Figura 4.16 - Contribuição das diferentes frações para a massa de PM_{10} do Túnel Avenida da Liberdade pela metodologia de aspiração direta com 10 g de amostra

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHO
FUTURO

5.1. Conclusões

Tendo presente os objetivos propostos para a presente dissertação, conclui-se que, apesar de todos os constrangimentos e limitações verificadas no desenvolvimento do trabalho, estes foram alcançados.

A realização de uma campanha de amostragem *in situ*, pela aplicação de um sistema de colheita móvel de partículas desenvolvido por Amato *et al.*, (2009) permitiu obter cargas de PM₁₀ presentes na superfície rodoviária de algumas vias das cidades do Porto e Braga. Assim, obteve-se para a Avenida da Boavista, Avenida de Fernão Magalhães, Campo Mártires da Pátria, Rua da Constituição, Rua do Campo Alegre e Túnel Avenida da Liberdade cargas de PM₁₀ com 0.487 ± 0.211 , 0.196 ± 0.042 , 49.5 ± 29.3 , 0.224 ± 0.081 , 0.190 e $0.577 \pm 0.048 \text{ mg.m}^{-2}$, respetivamente. Com exceção do Campo Mártires da Pátria, justificada pela tipologia de pavimento, as cargas superficiais traduziram-se em valores muito reduzidos, à semelhança do já havia sido obtido em estudos anteriores em Zurique. Perante tais resultados e, dado que os valores se encontram muito abaixo do que se obteve para cidades como Barcelona (8.9), assumiu-se que os fatores responsáveis pelas diferenças poderiam ser atribuídas aos períodos de limpeza e aos episódios de chuva que ocorreram aquando das amostragens.

No âmbito do perfil químico, as amostras colhidas traduziram-se na ausência de muitos dos seus componentes principais, dada a escassez de material particulado presente no material filtrante. Embora tal facto se tenha verificado, foi possível contabilizar e reconstruir a massa de PM₁₀ colhida para o Campo Mártires da Pátria e passeio da Avenida de Fernão Magalhães. Entre os resultados mais relevantes destacam-se a predominância de Al, Fe, K, e Ca na massa de PM₁₀ de todas as vias e, as razões de OC/EC de 2.37, 10.04 e 8.01 obtidas para o Túnel Avenida da Liberdade, passeio da Avenida de Fernão Magalhães e Campo Mártires da Pátria, respetivamente. Analisados os níveis de contaminação presentes no solo referente aos níveis típicos, foram encontrados, de uma maneira geral, fatores de enriquecimento nos elementos Sb, Fe, Cu, Sn e Zn. A presença destes elementos em níveis acima dos tipicamente reportados em solos, sugere possíveis contribuições antropogénicas, pela atividade rodoviária.

No que respeita à ressuspensão de pó urbano realizada em ambiente laboratorial, duas técnicas foram aplicadas. Construiu-se uma câmara de ressuspensão numa adaptação ao que consta no trabalho de Martuzevicius *et al.* (2011) e realizaram-se ensaios com a câmara de ressuspensão utilizada nas amostragens de campo. A amostra de pó destinada aos ensaios por estas metodologias resultou de uma campanha ocorrida um

ano antes no Túnel Avenida da Liberdade. Da aplicação de uma amostra de 100 g de material na câmara de ressuspensão resultou numa massa de PM_{10} de 0.737 ± 0.181 mg. No método classificado como aspiração direta, foram colhidas 4.07 ± 0.778 , 9.05 ± 1.00 e 15.3 ± 1.12 mg de PM_{10} pela aplicação de 5, 10 e 20 g de amostra mãe, denotando-se uma diminuição de eficiência de colheita entre os dois últimos patamares.

Quanto aos elementos químicos constituintes, entre as duas metodologias, as proporcionalidades são de um modo geral, inalteráveis. Na composição carbonosa, as frações mássicas mantêm-se constantes para os o TC (6.03-6.50%) e CC (3.06-4.91%), com a primeira fase do OC a representar cerca de metade (1.73%) na câmara de ressuspensão. A ausência de valores de EC para esta componente, deveu-se acima de tudo ao elevado conteúdo ferroso presente nas partículas, acabando também por afetar a determinação do OC total. Para os elementos determinados, o peso para a massa total fez-se representar maioritariamente por Al, Ca, Fe, Na e K, um pouco à semelhança do que se obteve nas amostragens de campo. Os resultados para os FEn revelaram enriquecimentos elevados para o Sb, seguido de Cu, Sn e Zn. Perante o perfil químico obtido, realizou-se uma vez mais, uma reconstituição da massa de PM_{10} para a amostra de Braga. Dada a ausência das frações de OC e EC presentes na amostra, aplicaram-se as razões obtidas no Túnel da Avenida da Liberdade durante a campanha de amostragem *in situ*, ao TC da amostra. Dado que a amostra aplicada nas duas metodologias resulta da mesma e, face aos perfis químicos disponíveis, utilizaram-se os dados da aspiração direta com 10 g de amostra para a realização deste exercício. Assim, 97.96% dos constituintes da amostra foram identificados, com os elementos (na forma de óxidos), OM, carbonatos e EC a representarem 87.73, 6.37, 4.91 e 1.95% da massa total.

5.2. Propostas de Trabalho Futuro

Com a realização desta dissertação e, perante as dificuldades sentidas na execução da mesma, algumas propostas e considerações serão apresentadas.

A primeira consideração e, provavelmente a mais relevante, resulta da ausência de uma metodologia reconhecida universalmente pela comunidade científica para o estudo da ressuspensão de pó de estrada urbano. Como já foi referido, os ensaios realizados em ambiente controlado de laboratório são vitais para a compreensão e estudo da composição física e química das partículas geradas por ressuspensão. Porém, a sua aplicabilidade às condições reais onde estes fenómenos se fazem sentir poderá não ser muito assertiva. Para além disso, a aplicação de metodologias diferentes poderá gerar resultados distintos e resultar numa incerteza para a sua compreensão e estudo.

No que se refere às amostragens em vias de tráfego rodoviário, pela aplicação de um dispositivo de ressuspensão móvel, existem também alguns aspetos que têm forçosamente ser tomados em conta. Apesar da sua conceção resultar da tentativa de reduzir as perdas de material fino durante a recolha e transporte para posterior análise e, simultaneamente colher matéria representativa de uma via de tráfego ativa, acaba por não simular os fenómenos de ressuspensão característicos da atividade rodoviária. No fundo, esta metodologia contribui para o conhecimento da carga, composição física e química das partículas móveis disponíveis por área superficial. Outro problema que se levanta, refere-se à sua aplicação no terreno. Uma vez que, a sua utilização resulta exclusivamente da atividade do operador, resultados diferenciados poderão ser esperados. O exercício de colheita de material particulado revelou-se do ponto de vista físico, extremamente exigente, podendo aqui, ser proposta uma melhoria. De forma a reduzir os erros e variabilidade associados à amostragem por esta tipologia, assim como, o esforço exasperante operativo, seria prudente aplicar uma sonda de coleta estática. Finalmente, deve ser revisto o seu propósito e condições de operação. Se o propósito da metodologia se baseia no estudo das partículas propensas a entrar em suspensão em vias de tráfego ativas por forma a ser representativo das condições reais e, o equipamento colhe material em quantidades deficitárias, traduzindo-se na impossibilidade na deteção dos seus constituintes químicos, novas abordagens terão que ser pensadas.

Em suma, a ideia geral que resulta do estudo da ressuspensão do pó de estrada pelas metodologias referidas aponta para a necessidade de uniformização geral. Embora, as técnicas abordadas sejam um contributo essencial na caracterização das partículas

presentes nos solos urbanos, estas não permitem estimar o contributo que o fenómeno poderá representar para os níveis de ar ambiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aatmeeyata e Sharma, M. (2010). Polycyclic aromatic hydrocarbons, elemental and organic carbon emissions from tire-wear. *The Science of the Total Environment*, 408(20), 4563–8. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.06.011
- Adachi, K. eTainosho, Y. (2004). Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. *Environment International*, 30(8), 1009–17. doi:10.1016/j.envint.2004.04.004
- Almeida, S. M., Pio, C. A., Freitas, M. C., Reis, M. A., Trancoso, M. A. (2006). Source apportionment of atmospheric urban aerosol based on weekdays/weekend variability: evaluation of road re-suspended dust contribution. *Atmospheric Environment*, 40(11), 2058–2067. doi:10.1016/j.atmosenv.2005.11.046
- Alves, C. (2005). Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. *Química Nova*, 28(5), 859–870. Retrieved from <http://www.scielo.br/pdf/%0D/qn/v28n5/25916.pdf>
- Alves, C. A., Gomes, J., Nunes, T., Duarte, M., Calvo, A., Custódio, D., Pio, C, Karanasiou, A., Querol, X. (2015). Size-segregated particulate matter and gaseous emissions from motor vehicles in a road tunnel. *Atmospheric Research*, 153, 134–144. doi:10.1016/j.atmosres.2014.08.002
- Amato, F., Alastuey, A., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A. M., Pandolfi, M., Lozano, A., González, J. C., Querol, X. (2014). Trends of road dust emissions contributions on ambient air particulate levels at rural, urban and industrial sites in southern Spain. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(7), 3533–3544. doi:10.5194/acp-14-3533-2014
- Amato, F., Cassee, F. R., Denier van der Gon, H. A. C., Gehrig, R., Gustafsson, M., Hafner, W., Harrison, R. M., Jozwicka, M., Kelly, F. J., Moreno, T., Prevot, A. S. H., Schaap, M., Sunyer, J. Querol, X. (2014). Urban air quality: The challenge of traffic non-exhaust emissions. *Journal of Hazardous Materials*, 275C, 31–36. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.04.053
- Amato, F., Nava, S., Lucarelli, F., Querol, X., Alastuey, A., Baldasano, J. M., Pandolfi, M. (2010). A comprehensive assessment of PM emissions from paved roads: real-world Emission Factors and intense street cleaning trials. *The Science of the Total Environment*, 408(20), 4309–18. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.06.008
- Amato, F., Pandolfi, M., Moreno, T., Furger, M., Pey, J., Alastuey, A., Bukowiecki, N., Prevot, A. S. H., Baltensperger, U., Querol, X. (2011). Sources and variability of

- inhalable road dust particles in three European cities. *Atmospheric Environment*, 45(37), 6777–6787. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.06.003
- Amato, F., Pandolfi, M., Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T. (2009). Spatial and chemical patterns of PM₁₀ in road dust deposited in urban environment. *Atmospheric Environment*, 43(9), 1650–1659. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.12.009
- Amato, F., Querol, X., Alastuey, A., Pandolfi, M., Moreno, T., Gracia, J., Rodriguez, P. (2009). Evaluating urban PM₁₀ pollution benefit induced by street cleaning activities. *Atmospheric Environment*, 43(29), 4472–4480. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.06.037
- Amato, F., Querol, X., Johansson, C., Nagl, C., Alastuey, A. (2010). A review on the effectiveness of street sweeping, washing and dust suppressants as urban PM control methods. *The Science of the Total Environment*, 408(16), 3070–84. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.04.025
- Amato, F., Schaap, M., Denier van der Gon, H. A. C., Pandolfi, M., Alastuey, A., Keuken, M., Querol, X. (2012). Effect of rain events on the mobility of road dust load in two Dutch and Spanish roads. *Atmospheric Environment*, 62, 352–358. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.08.042
- Amato, F., Schaap, M., Denier van der Gon, H. A. C., Pandolfi, M., Alastuey, A., Keuken, M., Querol, X. (2013). Short-term variability of mineral dust, metals and carbon emission from road dust resuspension. *Atmospheric Environment*, 74, 134–140. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.03.037
- Ayres, J. G., Borm, P., Cassee, F. R., Castranova, V., Donaldson, K., Ghio, A., Harrison, R. M., Hider, R., Kelly, F., Kooter, I. M., Marano, F., Maynard, R. L., Mudway, I., Nel, A., Sioutas, C., Smith, S., Baeza-Squiban, A., Cho, A., Duggan, S., Froines, J. (2008). Evaluating the toxicity of airborne particulate matter and nanoparticles by measuring oxidative stress potential--a workshop report and consensus statement. *Inhalation Toxicology*, 20(1), 75–99. doi:10.1080/08958370701665517
- Berger, J. e Denby, B. (2011). A generalised model for traffic induced road dust emissions. Model description and evaluation. *Atmospheric Environment*, 45(22), 3692–3703. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.04.021
- Birmili, W. e Allen, A. (2006). Trace metal concentrations and water solubility in size-fractionated atmospheric particles and influence of road traffic. *Environmental*

Science & ..., 40(4), 1144–1153. Retrieved from <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es0486925>

Blau, P. J. e Jolly, B. C. (2005). Wear of truck brake lining materials using three different test methods. *Wear*, 259(7-12), 1022–1030. doi:10.1016/j.wear.2004.12.022

Boulter, P. (2005). *A review of emission factors and models for road vehicle non-exhaust particulate matter*. Retrieved from <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:A+REVIEW+OF+EMISSION+FACTORS+AND+MODELS+FOR+ROAD+VEHICLE+NON-EXHAUST+PARTICULATE+MATTER#1>

Brook, J. R., Graham, L., Charland, J. P., Cheng, Y., Fan, X., Lu, G., Li, S. M., Lillyman, C., MacDonald, P., Caravaggio, G., MacPhee, J.A. (2007). Investigation of the motor vehicle exhaust contribution to primary fine particle organic carbon in urban air. *Atmospheric Environment*, 41(1), 119–135. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.07.050

Bukowiecki, N., Lienemann, P., Hill, M., Furger, M., Richard, A., Amato, F., Prévôt, A. S. H., Baltensperger, U., Buchmann, B. Gehrig, R. (2010). PM₁₀ emission factors for non-exhaust particles generated by road traffic in an urban street canyon and along a freeway in Switzerland. *Atmospheric Environment*, 44(19), 2330–2340. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.03.039

Calvo, A. I., Alves, C., Castro, A., Pont, V., Vicente, A. M., Fraile, R. (2013). Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues. *Atmospheric Research*, 120-121, 1–28. doi:10.1016/j.atmosres.2012.09.021

Cao, J. J., Chow, J. C., Watson, J. G., Wu, F., Han, Y. M., Jin, Z. D., Shen, Z. X., An, Z. S. (2008). Size-differentiated source profiles for fugitive dust in the Chinese Loess Plateau. *Atmospheric Environment*, 42(10), 2261–2275. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.12.041

Carvacho, O. F., Ashbaugh, L. L., Brown, M. S., Flocchini, R. G. (2004). Measurement of PM_{2.5} emission potential from soil using the UC Davis resuspension test chamber. *Geomorphology*, 59(1-4), 75–80. doi:10.1016/j.geomorph.2003.09.007

Cass, G. R. (1998). Organic molecular tracers for particulate air pollution sources, 17(6), 356–366.

Chow, J. C., Watson, J. G., Kuhns, H., Etyemezian, V., Lowenthal, D. H., Crow, D., Kohl, S. D., Engelbrecht, J. P., Green, M. C. (2004). Source profiles for industrial, mobile,

- and area sources in the Big Bend Regional Aerosol Visibility and Observational study. *Chemosphere*, 54(2), 185–208. doi:10.1016/j.chemosphere.2003.07.004
- Chow, J., Watson, J., Houck, J. (1994). A laboratory resuspension chamber to measure fugitive dust size distributions and chemical compositions. *Atmospheric ...*, 28(21). Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231094900051>
- Councell, T. e Duckenfield, K. (2004). Tire-wear particles as a source of zinc to the environment. ... *Science & Technology*, 38(15), 4206–4214. Retrieved from <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es034631f>
- Crawford, J., Chambers, S., Cohen, D. D., Dyer, L., Wang, T., Zahorowski, W. (2007). Receptor modelling using Positive Matrix Factorisation, back trajectories and Radon-222. *Atmospheric Environment*, 41(32), 6823–6837. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.04.048
- Dongarrà, G., Manno, E., Varrica, D., Lombardo, M., Vultaggio, M. (2010). Study on ambient concentrations of PM₁₀, PM_{10-2.5}, PM_{2.5} and gaseous pollutants. Trace elements and chemical speciation of atmospheric particulates. *Atmospheric Environment*, 44(39), 5244–5257. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.08.041
- EEA. (2013). *Air quality in Europe-2013 report*. Retrieved from https://www.etde.org/etdeweb/details_open.jsp?osti_id=22144025
- Escrig, A., Amato, F., Pandolfi, M., Monfort, E., Querol, X., Celades, I., Sanf  liz, V., Alastuey, A., Orza, J. a G. (2011). Simple estimates of vehicle-induced resuspension rates. *Journal of Environmental Management*, 92(10), 2855–9. doi:10.1016/j.jenvman.2011.06.042
- Etyemezian, V. (2003). Vehicle-based road dust emission measurement (III): effect of speed, traffic volume, location, and season on PM₁₀ road dust emissions in the Treasure Valley, ID. *Atmospheric Environment*, 37(32), 4583–4593. doi:10.1016/S1352-2310(03)00530-2
- Fabretti, J.-F., Sauret, N., Gal, J.-F., Maria, P.-C., Sch  rer, U. (2009). Elemental characterization and source identification of PM_{2.5} using Positive Matrix Factorization: The Malraux road tunnel, Nice, France. *Atmospheric Research*, 94(2), 320–329. doi:10.1016/j.atmosres.2009.06.010
- Finlayson-Pitts, B., Jr, P. (2000). Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications. San Diego, California: Academic Press.

- Fulper, C. R., Kishan, S., Baldauf, R. W., Sabisch, M., Warila, J., Fujita, E. M., Scarbro, C., Crews, W. S., Snow, R., Gabele, P., Santos, R., Tierney, E., Cantrell, B. (2010). Methods of Characterizing the Distribution of Exhaust Emissions from Light-Duty, Gasoline-Powered Motor Vehicles in the U.S. Fleet. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 60(11), 1376–1387. doi:10.3155/1047-3289.60.11.1376
- Garg, B. D., Cadle, S. H., Mulawa, P. A., Groblicki, P. J., Laroo, C. (2000). Brake Wear Particulate Matter Emissions, 4463–4469.
- Gauderman, W., Avol, E. (2004). The effect of air pollution on lung development from 10 to 18 years of age. ... *England Journal of ...*, 1057–1067. Retrieved from <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:new+england+journal#2>
- Gehrig, R., Zeyer, K., Bukowiecki, N., Lienemann, P., Poulikakos, L. D., Furger, M., Buchmann, B. (2010). Mobile load simulators – A tool to distinguish between the emissions due to abrasion and resuspension of PM10 from road surfaces. *Atmospheric Environment*, 44(38), 4937–4943. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.08.020
- Gietl, J. K., Lawrence, R., Thorpe, A. J., Harrison, R. M. (2010). Identification of brake wear particles and derivation of a quantitative tracer for brake dust at a major road. *Atmospheric Environment*, 44(2), 141–146. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.10.016
- Gill, T. E., Zobeck, T. M., Stout, J. E. (2006). Technologies for laboratory generation of dust from geological materials. *Journal of Hazardous Materials*, 132(1), 1–13. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.11.083
- Gradoń, L. (2009). Resuspension of particles from surfaces: Technological, environmental and pharmaceutical aspects. *Advanced Powder Technology*, 20(1), 17–28. doi:10.1016/j.appt.2008.10.009
- Gualtieri, M., Mantecca, P., Cetta, F., Camatini, M. (2008). Organic compounds in tire particle induce reactive oxygen species and heat-shock proteins in the human alveolar cell line A549. *Environment International*, 34(4), 437–42. doi:10.1016/j.envint.2007.09.010
- Gualtieri, M., Rigamonti, L., Galeotti, V., Camatini, M. (2005). Toxicity of tire debris extracts on human lung cell line A549. *Toxicology in Vitro : An International Journal Published in Association with BIBRA*, 19(7), 1001–8. doi:10.1016/j.tiv.2005.06.038

- Gustafsson, M., Blomqvist, G., Gudmundsson, A., Dahl, A., Swietlicki, E., Bohgard, M., Lindbom, J., Ljungman, A. (2008). Properties and toxicological effects of particles from the interaction between tyres, road pavement and winter traction material. *The Science of the Total Environment*, 393(2-3), 226–40. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.12.030
- Han, L., Zhuang, G., Cheng, S., Wang, Y., Li, J. (2007). Characteristics of re-suspended road dust and its impact on the atmospheric environment in Beijing. *Atmospheric Environment*, 41(35), 7485–7499. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.05.044
- Han, S., Youn, J.-S., Jung, Y.-W. (2011). Characterization of PM₁₀ and PM_{2.5} source profiles for resuspended road dust collected using mobile sampling methodology. *Atmospheric Environment*, 45(20), 3343–3351. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.04.015
- Happo, M. (2009). *Inflammation and Tissue Damage in the Mouse Lung by Size-Segregated Urban Air Particulate Matter*. University of Kuopio, Finland, Kuopio.
- Harrison, R. M., Jones, A. M., Gietl, J., Yin, J., Green, D. C. (2012). Estimation of the contributions of brake dust, tire wear, and resuspension to nonexhaust traffic particles derived from atmospheric measurements. *Environmental Science & Technology*, 46(12), 6523–9. doi:10.1021/es300894r
- Harrison, R. M., Tilling, R., Callén Romero, M. S., Harrad, S., Jarvis, K. (2003). A study of trace metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the roadside environment. *Atmospheric Environment*, 37(17), 2391–2402. doi:10.1016/S1352-2310(03)00122-5
- Hildemann, L. M., Markowski, G. R., Jones, M. C., Cass, G. R. (1991). Submicrometer Aerosol Mass Distributions of Emissions from Boilers, Fireplaces, Automobiles, Diesel Trucks, and Meat-Cooking Operations. *Aerosol Science and Technology*, 14(1), 138–152. doi:10.1080/02786829108959478
- Hjortenkrans, D. (2007). Metal emissions from brake linings and tires: case studies of Stockholm, Sweden 1995/1998 and 2005. ... *Science & Technology*, 41(15), 5224–5230. Retrieved from <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es070198o>
- Ho, K. F., Lee, S. C., Chow, J. C., Watson, J. G. (2003). Characterization of PM₁₀ and PM_{2.5} source profiles for fugitive dust in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 37(8), 1023–1032. doi:10.1016/S1352-2310(02)01028-2

- Hussein, T., Johansson, C., Karlsson, H., Hansson, H.-C. (2008). Factors affecting non-tailpipe aerosol particle emissions from paved roads: On-road measurements in Stockholm, Sweden. *Atmospheric Environment*, 42(4), 688–702. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.09.064
- Jancsek-Turóczi, B., Hoffer, A., Nyíró-Kósa, I., Gelencsér, A. (2013). Sampling and characterization of resuspended and respirable road dust. *Journal of Aerosol Science*, 65, 69–76. doi:10.1016/j.jaerosci.2013.07.006
- Jang, H. e Kim, S. J. (2000). The effects of antimony trisulfide Sb_2S_3 / and zirconium silicate ZrSiO_4 / in the automotive brake friction material on friction characteristics, 229–236.
- Kam, W., Liacos, J. W., Schauer, J. J., Delfino, R. J., Sioutas, C. (2012). Size-segregated composition of particulate matter (PM) in major roadways and surface streets. *Atmospheric Environment*, 55, 90–97. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.03.028
- Karanasiou, A. (2014). Road Dust Emission Sources and Assessment of Street Washing Effect. *Aerosol and Air Quality Research*, 734–743. doi:10.4209/aaqr.2013.03.0074
- Karanasiou, A., Moreno, T., Amato, F., Lumberras, J., Narros, A., Borge, R., Tobías, A., Boldo, E., Linares, C., Pey, J. Reche, C., Alastuey, A., Querol, X. (2011). Road dust contribution to PM levels – Evaluation of the effectiveness of street washing activities by means of Positive Matrix Factorization. *Atmospheric Environment*, 45(13), 2193–2201. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.01.067
- Kauhaniemi, M., Kukkonen, J., Härkönen, J., Nikmo, J., Kangas, L., Omstedt, G., Ketzel, M., Kousa, A., Haakana, M., Karppinen, A. (2011). Evaluation of a road dust suspension model for predicting the concentrations of PM₁₀ in a street canyon. *Atmospheric Environment*, 45(22), 3646–3654. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.04.055
- Kelly, F. (2003). Oxidative stress: its role in air pollution and adverse health effects. *Occupational and Environmental Medicine*. Retrieved from <http://oem.bmj.com/content/60/8/612.short>
- Kennedy, P., Gadd, J., Moncrieff, I. (2002). Emission factors for contaminants released by motor vehicles in New Zealand. *Ministry of Transport, Wellington and Infrastructure* Retrieved from <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Emission+Factors+for+Contaminants+Released+by+Motor+Vehicles+in+New+Zealand#0>

- Ketzel, M., Omstedt, G., Johansson, C., Düring, I., Pohjola, M., Oettl, D., Gidhagen, L., Wahlin, P., Lohmeyer, Haakana, M., Berkowicz, R. (2007). Estimation and validation of PM_{2.5}/PM₁₀ exhaust and non-exhaust emission factors for practical street pollution modelling. *Atmospheric Environment*, 41(40), 9370–9385. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.09.005
- Keuken, M. P., Henzing, J. S., Zandveld, P., van den Elshout, S., Karl, M. (2012). Dispersion of particle numbers and elemental carbon from road traffic, a harbour and an airstrip in the Netherlands. *Atmospheric Environment*, 54, 320–327. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.01.012
- Kousoulidou, M., Ntziachristos, L., Mellios, G., Samaras, Z. (2008). Road-transport emission projections to 2020 in European urban environments. *Atmospheric Environment*, 42(32), 7465–7475. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.06.002
- Kuhns, H. e Etyemezian, V. (2001). Testing Re-entrained Aerosol Kinetic Emissions from Roads: a new approach to infer silt loading on roadways. *Atmospheric ...*, 35. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231001000796>
- Kulkarni, N. e Pierse, N. (2006). Carbon in airway macrophages and lung function in children. *New England Journal of ...*, 21–30. Retrieved from <http://www.nejm.org/doi/full/10.1056/nejmoa052972>
- Kumar, P., Pirjola, L., Ketzel, M., Harrison, R. M. (2013). Nanoparticle emissions from 11 non-vehicle exhaust sources – A review. *Atmospheric Environment*, 67, 252–277. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.11.011
- Kupiainen, K. e Tervahattu, H. (2005). Size and composition of airborne particles from pavement wear, tires, and traction sanding. ... *Science & Technology*, 699–706. Retrieved from <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es035419e>
- Legret, M. U. e Pagotto, C. (1999). Evaluation of pollutant loadings in the runoff waters from a major rural highway.
- Lough, G. C., Christensen, C. G., Schauer, J. J., Tortorelli, J., Mani, E., Lawson, D. R., Clark, N. N., Gabele, P. A. (2007). Development of Molecular Marker Source Profiles for Emissions from On-Road Gasoline and Diesel Vehicle Fleets. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 57(10), 1190–1199. doi:10.3155/1047-3289.57.10.1190

- Lough, G. e Schauer, J. (2005). Emissions of metals associated with motor vehicle roadways. *Environmental ...*, 39(3), 826–836. Retrieved from <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es048715f>
- Mantecca, P., Farina, F., Moschini, E., Gallinotti, D., Gualtieri, M., Rohr, A., Sancini, G., Palestini, P., Camatini, M. (2010). Comparative acute lung inflammation induced by atmospheric PM and size-fractionated tire particles. *Toxicology Letters*, 198(2), 244–54. doi:10.1016/j.toxlet.2010.07.002
- Mantecca, P., Sancini, G., Moschini, E., Farina, F., Gualtieri, M., Rohr, A., Miserocchi, G., Palestini, P., Camatini, M. (2009). Lung toxicity induced by intratracheal instillation of size-fractionated tire particles. *Toxicology Letters*, 189(3), 206–14. doi:10.1016/j.toxlet.2009.05.023
- Martuzevicius, D., Kliucininkas, L., Prasauskas, T., Krugly, E., Kauneliene, V., & Strandberg, B. (2011a). Resuspension of particulate matter and PAHs from street dust. *Atmospheric Environment*, 45(2), 310–317. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.10.026
- Mathissen, M., Scheer, V., Kirchner, U., Vogt, R., Benter, T. (2012). Non-exhaust PM emission measurements of a light duty vehicle with a mobile trailer. *Atmospheric Environment*, 59, 232–242. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.05.020
- McConnell, R., Islam, T., Shankardass, K., Jerrett, M., Lurmann, F., Gilliland, F., Gauderman, J., Avol, E., Kunzli, N., Yao, L., Peters, J., Berhane, K. (2010). Childhood incident asthma and traffic-related air pollution at home and school. *Environmental Health Perspectives*, 118(7), 1021–6. doi:10.1289/ehp.0901232
- McCreanor, J. (2007). Respiratory effects of exposure to diesel traffic in persons with asthma. ... *England Journal of* Retrieved from <http://www.nejm.org/doi/full/10.1056/nejmoa071535>
- McKenzie, E. R., Wong, C. M., Green, P. G., Kayhanian, M., Young, T. M. (2008). Size dependent elemental composition of road-associated particles. *The Science of the Total Environment*, 398(1-3), 145–53. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.02.052
- Meister, K., Johansson, C., Forsberg, B. (2011). Estimated short-term effects of coarse particles on daily mortality in Stockholm, Sweden. *Environmental Health Perspectives*, 120(3), 431–436. Retrieved from <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Estimated+Short-Term+Effects+of+Coarse+Particles+on+Daily+Mortality+in+Stockholm,+Sweden#0>

- Mills, N. e Törnqvist, H. (2007). Ischemic and thrombotic effects of dilute diesel-exhaust inhalation in men with coronary heart disease. ... *England Journal of ...*, 1075–1082. Retrieved from <http://www.nejm.org/doi/full/10.1056/NEJMoa066314>
- Mosleh, M., Blau, P. J., Dumitrescu, D. (2004). Characteristics and morphology of wear particles from laboratory testing of disk brake materials. *Wear*, 256(11-12), 1128–1134. doi:10.1016/j.wear.2003.07.007
- Nicholson, K. (1988). A review of particle resuspension. *Atmospheric Environment* (1967), 22(12), 2639–2651. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0004698188904337>
- Norman, M. e Johansson, C. (2006). Studies of some measures to reduce road dust emissions from paved roads in Scandinavia. *Atmospheric Environment*, 40(32), 6154–6164. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.05.022
- Ntziachristos, L., Ning, Z., Geller, M. D., Sheesley, R. J., Schauer, J. J., Sioutas, C. (2007). Fine, ultrafine and nanoparticle trace element compositions near a major freeway with a high heavy-duty diesel fraction. *Atmospheric Environment*, 41(27), 5684–5696. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.02.043
- Omstedt, G., Bringfelt, B., Johansson, C. (2005). A model for vehicle-induced non-tailpipe emissions of particles along Swedish roads. *Atmospheric Environment*, 39(33), 6088–6097. doi:10.1016/j.atmosenv.2005.06.037
- Pant, P. e Harrison, R. M. (2013). Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: A review. *Atmospheric Environment*, 77, 78–97. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.04.028
- Perez, L. e Medina-Ramón, M. (2009). Size fractionate particulate matter, vehicle traffic, and case-specific daily mortality in Barcelona, Spain. ... *Science & Technology*, 43(13), 4707–4714. Retrieved from <http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/es8031488>
- Pio, C., Castro, L., Ramos, M. (1994). Differentiated Determination of Organic and Elemental Carbon in Atmospheric Aerosol Particles by a Thermal-Optical Method. *Physico - Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, European Commission Report EUR 15609/2 EN, Brussels*, 706–710.

- Pirjola, L., Kupiainen, K. J., Perhoniemi, P., Tervahattu, H., Vesala, H. (2009). Non-exhaust emission measurement system of the mobile laboratory SNIFFER. *Atmospheric Environment*, 43(31), 4703–4713. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.08.024
- Pulles, T., Denier van der Gon, H., Appelman, W., Verheul, M. (2012). Emission factors for heavy metals from diesel and petrol used in European vehicles. *Atmospheric Environment*, 61, 641–651. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.07.022
- Querol, X., Viana, M., Alastuey, a., Amato, F., Moreno, T., Castillo, S., Pey, J., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Artíñano, B., Salvador, P., Garcia dos Santos, S., Fernández-Patier, R., Moreno-Grau, S., Negral, L., Minguillón, M. C., Monfort, E., Gil, J. I., Inza, A., Ortega, L. A., Santamaria, J. M., Zabalza, J. (2007). Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmospheric Environment*, 41(34), 7219–7231. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.05.022
- Reddy, C. e Quinn, J. (1997). Environmental chemistry of benzothiazoles derived from rubber. *Environmental Science & Technology*, 31(10), 2847–2853. Retrieved from <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es970078o>
- Robert, M. A., VanBergen, S., Kleeman, M. J., Jakober, C. A. (2007). Size and Composition Distributions of Particulate Matter Emissions: Part 1—Light-Duty Gasoline Vehicles. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 57(12), 1414–1428. doi:10.3155/1047-3289.57.12.1414
- Rose, D., Wehner, B., Ketzler, M. (2006). Atmospheric number size distributions of soot particles and estimation of emission factors. *Atmospheric ...*, 1021–1031. Retrieved from <http://www.atmos-chem-phys.net/6/1021/2006/acp-6-1021-2006.pdf>
- Salma, I. e Maenhaut, W. (2006). Changes in elemental composition and mass of atmospheric aerosol pollution between 1996 and 2002 in a Central European city. *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*, 143(3), 479–88. doi:10.1016/j.envpol.2005.11.042
- Sanders, P. e Xu, N. (2003). Airborne brake wear debris: size distributions, composition, and a comparison of dynamometer and vehicle tests. *Environmental Science & ...*, 37(18), 4060–4069. Retrieved from <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es034145s>

- Schauer, J. e Lough, G. (2006). Characterization of metals emitted from motor vehicles. ... *Report (Health Effects ...*, (133). Retrieved from <http://europepmc.org/abstract/MED/16669575>
- Schauer, J. e Rogge, W. (1996). Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. *Atmospheric ...*, 2310(22), 3837–3855. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231096000854>
- Seinfeld, J. e Pandis, S. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics – From Air Pollution to Climate Change*. (I. John Wiley & Sons, Ed.) (2nd Editio.). Wiley Interscience.
- Stafoggia, M. e Samoli, E. (2013). Short-term associations between fine and coarse particulate matter and hospitalizations in Southern Europe: results from the MED-PARTICLES project. *Environmental Health ...*, 1026(9), 1026–1033. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3764077/>
- Sternbeck, J., Sjödin, Å., Andréasson, K. (2002). Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension—results from two tunnel studies. *Atmospheric Environment*, 36(30), 4735–4744. doi:10.1016/S1352-2310(02)00561-7
- Sysalová, J., Sýkorová, I., Havelcová, M., Száková, J., Trejtnarová, H., Kotlík, B. (2012). Toxicologically important trace elements and organic compounds investigated in size-fractionated urban particulate matter collected near the Prague highway. *The Science of the Total Environment*, 437, 127–36. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.07.030
- Thorpe, A. e Harrison, R. M. (2008). Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review. *The Science of the Total Environment*, 400(1-3), 270–82. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.06.007
- Varrica, D., Bardelli, F., Dongarrà, G., Tamburo, E. (2013). Speciation of Sb in airborne particulate matter, vehicle brake linings, and brake pad wear residues. *Atmospheric Environment*, 64, 18–24. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.08.067
- Von Uexküll, O., Skerfving, S., Doyle, R., Braungart, M. (2005). Antimony in brake pads—a carcinogenic component? *Journal of Cleaner Production*, 13(1), 19–31. doi:10.1016/j.jclepro.2003.10.008
- Watson, J., Chow, J., Lowenthal, D. (1994). Differences in the carbon composition of source profiles for diesel-and gasoline-powered vehicles. *Atmospheric ...*

- Retrieved from
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231094904006>
- Weckwerth, G. (2001). Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany). *Atmospheric Environment*, 35, 5525–5536. Retrieved from
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231001002345>
- Wedepohl, K. H. (1995). The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7), 1217–1232. Retrieved from
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0016703795000382>
- Yanosky, J. e Tonne, C. (2012). Modeling exposures to the oxidative potential of PM10. ... *Science & Technology*. Retrieved from
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es3010305>
- Zhao, P., Feng, Y., Zhu, T., Wu, J. (2006). Characterizations of resuspended dust in six cities of North China. *Atmospheric Environment*, 40(30), 5807–5814. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.05.026

ANEXOS

Tabela A.1 – Fração mássica dos elementos presente nas PM₁₀ para as vias amostradas

	Av da Boavista	Av de Fernão Magalhães	Campo Mártires da Pátria	Rua da Constituição	Rua do Campo Alegre	Túnel Avenida da Liberdade	Av de Fernão Magalhães
Tipo	Eixo	Eixo	Eixo	Eixo	Eixo	Eixo	Passeio
Al	42156	27868	75183	11019	19790	16693	35646
Ca	6758	19267	11055	39343	11218	7996	138935
Fe	30440	42807	35230	54545	21601	53108	29797
K	8389	11053	41777	5543	6640	9768	14372
Mg	974	2798	5191	1597	1501	2443	3323
Na	2933	560	11061	<LD	<LD	5710	14672
P	131	82	1198	<LD	<LD	634	1257
S	1784	6387	2426	2382	3244	3231	2346
Li	<LD	<LD	124	<LD	<LD	<LD	44
Be	<LD	<LD	5	<LD	<LD	<LD	<LD
B	14	141	<LD	<LD	<LD	<LD	59
Sc	<LD	<LD	5	<LD	<LD	<LD	<LD
Ti	961	1000	2707	1097	1111	1519	1483
V	<LD	4	38	<LD	19	<LD	14
Cr	<LD	<LD	69	<LD	<LD	<LD	<LD
Mn	173	406	398	424	166	403	309
Co	<LD	<LD	6	<LD	<LD	<LD	<LD
Ni	<LD	<LD	5	<LD	<LD	<LD	<LD
Cu	541	2973	430	2218	311	1489	428
Zn	737	936	631	<LD	2585	2971	448
Ga	<LD	<LD	24	<LD	<LD	<LD	<LD
Ge	<LD	7	1	<LD	<LD	<LD	5
As	<LD	<LD	20	<LD	<LD	<LD	<LD
Se	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Rb	<LD	<LD	284	<LD	<LD	59	84
Sr	33	25	104	25	37	42	104
Y	<LD	4	17	<LD	<LD	<LD	7
Zr	<LD	<LD	100	<LD	<LD	<LD	<LD
Nb	<LD	<LD	50	<LD	<LD	2	7
Mo	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Cd	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Sn	168	216	89	413	73	365	114
Sb	66	158	51	149	60	187	89
Cs	<LD	<LD	17	<LD	<LD	<LD	<LD
Ba	714	1179	659	1097	573	1561	645
La	<LD	<LD	22	<LD	<LD	<LD	15
Ce	25	27	52	4	12	18	49
Pr	<LD	<LD	6	<LD	<LD	<LD	<LD
Nd	<LD	<LD	21	<LD	<LD	<LD	<LD
Sm	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD

Eu	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Gd	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD
Tb	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Dy	<LD	<LD	3	<LD	<LD	<LD	<LD
Ho	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Er	<LD	<LD	2	<LD	<LD	<LD	<LD
Tm	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Yb	<LD	<LD	2	<LD	<LD	<LD	<LD
Lu	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Hf	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD
Ta	<LD	<LD	11	<LD	<LD	<LD	<LD
W	<LD	<LD	16	<LD	<LD	<LD	<LD
Tl	<LD	<LD	2	<LD	<LD	<LD	<LD
Pb	279	627	121	196	113	97	155
Bi	<LD	<LD	5	<LD	<LD	<LD	<LD
Th	<LD	<LD	11	<LD	<LD	<LD	<LD
U	<LD	6	16	<LD	<LD	<LD	4

Tabela A.2 - Fração mássica dos elementos presente nas PM₁₀ para a amostra de Braga

	Câmara de Ressuspensão		Aspiração Direta			
			5g		10g	
	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão
Al	50124	6150	74653	996	80476	2117
Ca	32911	8226	37387	436	39713	872
Fe	32563	757	49664	767	52873	1292
K	17515	1070	35010	208	37577	1328
Mg	7290	237	10742	310	11479	271
Na	27516	8909	11895	394	12249	599
P	568	640	1320	40	1391	45
S	1447	722	2681	60	3005	55
Li	85	7	118	3	127	3
Be	<LD	<LD	<LD	<LD	5	0
B	0	0	9	16	9	15
Sc	<LD	<LD	<LD	<LD	7	0
Ti	4083	753	4843	53	5227	125
V	16	14	67	5	76	2
Cr	0	0	49	5	80	4
Mn	307	14	497	5	541	9
Co	<LD	<LD	9	0	10	0
Ni	0	0	0	0	1	1
Cu	783	111	418	40	448	13
Zn	1917	199	2444	76	2668	37
Ga	<LD	<LD	27	1	28	1

Ge	0	0	0	0	1	0
As	<LD	<LD	12	1	14	0
Se	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Rb	184	13	257	3	279	5
Sr	157	39	168	2	182	3
Y	0	0	10	0	12	0
Zr	79	138	75	19	89	12
Nb	23	40	50	7	57	1
Mo	0	0	0	0	0	0
Cd	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Sn	50	17	102	2	104	2
Sb	28	8	60	4	66	2
Cs	<LD	<LD	14	0	15	0
Ba	1011	31	1441	13	1595	19
La	21	<LD	31	1	34	1
Ce	43	4	70	1	76	1
Pr	<LD	<LD	9	0	9	0
Nd	<LD	<LD	29	1	31	0
Sm	<LD	<LD	5	0	6	0
Eu	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Gd	<LD	<LD	4	0	5	0
Tb	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Dy	<LD	<LD	2	<LD	3	0
Ho	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Er	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Tm	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Yb	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Lu	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Hf	4	<LD	0	0	2	1
Ta	<LD	<LD	7	<LD	6	1
W	<LD	<LD	0	0	2	2
Tl	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Pb	69	20	144	6	157	4
Bi	<LD	<LD	<LD	<LD	5	0
Th	<LD	<LD	13	1	14	1
U	1	1	6	0	7	0